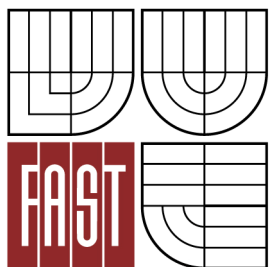




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND
COMPONENTS

POSUZOVÁNÍ ODOLNOSTI ŽÁROBETONŮ VŮČI CHEMICKY AGRESIVNÍMU PROSTŘEDÍ

ASSESSMENT OF RESISTANCE CASTABLES TO CHEMICALLY AGGRESSIVE ENVIRONMENTS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Daniel Mátl

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. LENKA NEVŘISOVÁ, Ph.D.

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Daniel Mátl
Název	Posuzování odolnosti žárobetonů vůči chemicky agresivnímu prostředí.
Vedoucí bakalářské práce	Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.
Datum zadání bakalářské práce	30. 11. 2012
Datum odevzdání bakalářské práce	24. 5. 2013
V Brně dne 30. 11. 2012	

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

1. KUTZENDÖRFER Jaroslav. Žárovzdorné materiály II, VŠCHT Praha, 1995, 70 s., ISBN 80-7080-246-4
2. LACH, Vladimír. Keramika. 3. vyd. Brno: Nakladatelství VUT Brno, 1992, 172 s. ISBN 80-214-0332-2.
3. SAŠEK Ladislav a BARTUŠKA Miloslav. Laboratorní metody v oboru silikátů, Nakladatelství technické literatury Praha, 1981, 319 s. ISBN 04-824-81.
4. ROUTSCHKA Gerald und WUTHNOW Hartmut. Handbook of Refractory Materials. 347 s. Germany 2012, ISBN 978-3-8027-3162-4.
5. JERSÁK, Vladislav. Zkoumání mechanických vlastností žárobetonů s ohledem na jejich použití pro keramické kotevní prvky. Diplomová práce, VUT FAST v Brně, 2007
6. ČSN EN 993-16 Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné – Část 16: Stanovení odolnosti proti kyselině sírové.

Zásady pro vypracování

Některé aplikace žárobetonů vyžadují určitou míru odolnosti vůči kyselinám. Komíny, odtahy spalin, části chemických zařízení, spalovny odpadů a další. Jedná se o místa, kde na vyzdívku působí kyselé páry a kondenzáty, obvykle obsahující SO_3 , SO_4 , NO_x , dále kyseliny HCl , HF , H_2CO_3 , H_2SO_4 ap.

Úkolem práce je obecná charakteristika a rozdělení žárobetonů, charakteristika kyselinovzdorných žárobetonů a popis negativních vlivů, které se objevují a působí na monolitickou vyzdívku ve výše uvedených aplikacích. Dále pak řešerše zkušebních postupů, které je možné pro stanovení kyselinovzdornosti použít a popis metodiky posuzování kyselinovzdornosti podle platných norem.

Praktická část bakalářské práce se bude zabývat odolností kameniva vůči kyselinám. Výstupem práce bude popis mikrostruktury kameniva před a po stanovení jeho kyselinovzdornosti. Za účelem zhodnocení vlivu kyselin na kamenivo budou stanovovány charakteristiky hutnosti kameniva před a po zkoušce, důraz bude kladen na zdánlivou pórovitost, která je určujícím parametrem intenzity difuze agresivních plynů a kapalin do materiálu a která bude stanovována pomocí vysokotlaké rtuťové porozimetrie.

Předepsané přílohy:

Rozsah práce 45-50 stran.

.....
Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.
Vedoucí bakalářské práce

Abstrakt

Jsou aplikace žárobetonů pro místa, kde na ně působí korozivní prostředí. Bakalářská práce se zabývá popisem korozních vlivů a metodikou jejich zkoušení. Jednou z nejdůležitějších vlastností materiálů, která ovlivňuje jejich chemickou korozní odolnost, je jejich hutnost. Praktická část práce je zaměřena na zkoušení ostřiv v současnosti používaných pro výrobu žárobetonů. Na těchto ostřivech byla stanovena odolnost proti kyselině sírové.

Abstract

There are applications of refractory concretes for places where these are exposed to corrosive environments. This bachelor thesis deals with both description the corrosive effects and methodology of their testing. One of the most important properties of materials, affecting the chemical corrosion resistance, is their density. The practical part of the thesis is focused on testing the grogs which are currently used for production of refractory concrete. The aggregates were tested for the resistance to sulfuric acid.

Klíčová slova

Žárobeton, korozní prostředí, ostřivo, chemická odolnost, hydraulická vazba, chemická vazba, hutnost

Keywords

Refractory concrete, corrosive enviroments, grog, chemical resistance, hydraulic bond, chemical bond, density

Bibliografická citace VŠKP

MÁTL, Daniel. *Posuzování odolnosti žárobetonů vůči chemicky agresivnímu prostředí*. Brno 2013. 60 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 20.5.2013

.....
podpis autora

Děkuji Ing. Lence Nevřivové, Ph.D. za vedení při práci, názory a odborné rady, které mi během zpracování bakalářské práce poskytla. Dále Mgr. Martinu Vyšvařilovi, Ph.D. za poskytnutí technického zázemí během experimentu.

OBSAH

ÚVOD	9
I. Teoretická část	10
1 Netvarové žárovzdorné materiály	10
2 Žárovbetony	11
2.1 Druhy vazeb	12
2.1.1 Keramická vazba	13
2.1.2 Hydraulická vazba	13
2.1.3 Anorganicko - chemická vazba	14
2.1.4 Organicko - chemická vazba	14
2.2 Typy žárobetonů	15
2.2.1 Hutné žárobetony - DC	16
2.2.2 Izolační žárobetony - IC	16
2.2.3 Žárovbetony s chemickou vazbou - CBC	16
2.2.4 Žárovbetony s hydraulickou vazbou - HBC	17
2.2.5 Žárovbetony běžné - RCC	17
2.2.6 Žárovbetony ztekucené - DCC	18
2.2.7 Žárovbetony se středním obsahem cementu - MCC	18
2.2.8 Žárovbetony s nízkým obsahem cementu - LCC	18
2.2.9 Žárovbetony s velmi nízkým obsahem cementu - ULCC	19
2.2.10 Žárovbetony bezcementové - NCC	19
2.3 Složení žárobetonových směsí	21
2.3.1 Kamenivo	21
2.3.2 Kombinace kameniv	23
2.3.3 Pojivo	24
2.4 Charakteristické vlastnosti žárobetonů	27
2.4.1 Hutnost	27
2.4.2 Odolnost proti náhlým změnám teplot	30
3 Koroze žárovzdorných materiálů	32
3.1 Mechanické vlivy	32
3.1.1 Adhezivní působení	33
3.1.2 Abrazivní působení	34

3.1.3	Erozivní působení.....	34
3.1.4	Únavové působení	35
3.1.5	Vibrační působení	35
3.2	Chemické působení.....	36
3.2.1	Hydratace	36
3.2.2	Reakce s roztoky kyselin a zásad	37
3.2.3	Chemická koroze taveninou	39
4	Stanovení kyselinovzdornosti	40
	Normové zkoušky	40
II.	Praktická část	42
1	Metodika prováděných prací.....	42
2	Popis zkoušených ostřiv	43
2.1	Křemičitá ostřiva.....	43
2.2	Hlinitokřemičitá ostřiva	43
2.3	Vysocehlinitá ostřiva	44
2.4	Hořečnatá ostřiva	45
2.5	Lehčená ostřiva	45
3	Metodika prováděných zkoušek.....	47
3.1	Stanovení odolnosti proti kyselině sírové	47
3.2	Nasákavost	48
3.3	Zdánlivá hustota.....	48
3.4	Zdánlivá pórovitost	49
3.5	Objemová hmotnost.....	49
3.6	Stanovení mineralogického složení zkoušených ostřiv	49
4	Provedení zkoušek a měření.....	52
	Naměřené a vyhodnocené hodnoty	52
5	Závěr.....	57
	Seznam použité literatury a zdrojů.....	58
	Seznam obrázků a tabulek.....	60

ÚVOD

Žárovzdorný výrobek se podle mezinárodní normy (ISO Refractories – Vocabulary 1998) definuje jako nekovový materiál nebo výrobek, kterého fyzikálně-chemické vlastnosti umožňují jeho použití ve vysokých teplotách. Předpokladem splnění tohoto základního požadavku je vysoký bod tavení a termodynamická stálost za velmi vysokých teplot (obvykle nad 1000°C). Tyto materiály jsou nepostradatelné v odvětvích, jako je hutnictví, výroba cementu, skla a keramiky. Nevyhnete se však ani jejich použití i v oblastech středních teplot, jsou-li požadovány jiné specifické vlastnosti, například chemická odolnost.

Nynějším trendem je nahrazování tvarových žárovzdorných výrobků netvarovými. Jejich výhodou je především odstranění nutnosti výpalu před vlastní aplikací. K výpalu dochází až při samotném uvedení tepelného agregátu do provozu, což je energeticky úsporné. Výhodou je také bezspárová instalace, kdy ve vyzdívce nejsou slabší místa. Při aplikaci také s výhodou užíváme libovolné tvarovatelnosti. Je ovšem nutné dodržet technologický postup při uvádění agregátu do provozu, protože k získání požadovaných vlastností dochází k mnohým chemickým a mineralogickým změnám.

Důležitou oblastí netvarových žárovzdorných materiálů jsou i žárobetony. Neustálým rozšiřováním sortimentu žárobetonů o nové typy jsou požadovány stále vyšší technické nároky nejen na jejich skladbu, na technologii vytváření monolitických vyzdívek z nich, ale i na jejich uvádění do provozu. Technologický vývoj je v současnosti orientován na odstranění nedostatků tradičních žárobetonů. Proto byly vyvinuty nové druhy s nízkým obsahem cementu (LCC, ULCC), a bezcementové žárobetony (NCC) zpracované na žáromonolity pomocí vibrace nebo litím, tedy samotekoucí žárobetony (SFC).

Jelikož z praxe vyplývají požadavky i pro vyzdívkou agregátů, kde je kromě teploty, materiál namáhán mechanickou a chemickou korozí. Je tedy potřeba nalézt vhodné řešení a to jak vzhledem ke složení, tak i k ekonomičnosti těchto aplikací.

I. Teoretická část

1 Netvarové žárovzdorné materiály

Netvarové žárovzdorné materiály se skládají ze žárovzdorných surovin, o dané zrnitosti, a pojiva. Dodávají se v sypkém stavu a zpracovávají na místě jako vyzdívka agregátu, která se následně vysuší a vypálí.

Z těchto směsí je možné vyrobit výrobky hutné, s pórovitostí pod 45 %, nebo izolační s pórovitostí nad 45 %. [1]

Netvarové žárovzdorné materiály často nahrazují tradiční vyzdívký z tvarových materiálů. Výhodou jejich použití je rychlost a metoda zhotovení monolitické vyzdívky beze spár s dobrou odolností proti náhlým změnám teplot a se zvýšenou tepelně-izolační schopností, oproti vyzdívkám z tvarových materiálů.

Vzhledem k chemickému složení a možným nárokům na použití u netvarových žárovzdorných materiálů platí stejná pravidla jako u tvarových.

Podle zpracování se rozlišují následující tři třídy netvarových žárovzdorných materiálů:

- směsi pro výrobu monolitických konstrukcí a pro opravy,
- materiály pro pokládání a ke spárování,
- materiály nástřikové a pro povrchovou ochranu.

Výhody netvarových materiálů pro výrobu monolitických konstrukcí oproti tvarovým žárovzdorným materiálům:

- krátká výrobní doba,
- rychlejší instalace,
- lepší odolnost proti náhlým změnám teplot.

Nevýhody:

Důležité výrobní postupy, jako je sušení a výpal netvarových žárovzdorných materiálů, neprovádí přímo výrobce, proto kvůli chybným technologickým postupům může docházet ke znehodnocení materiálu. Spotřebitel se proto musí držet aplikačních postupů udaných výrobcem. [2]

2 Žárovbetony

Netvarované výrobky a vylisky jako polotovary nabývají konečnou podobu a vlastnosti pomocí vazby, která se vytváří:

- keramicky - slinováním v přítomnosti nebo bez přítomnosti kapalné fáze během výpalu,
- chemicky - reakcí substance při zvýšené teplotě žárovzdorného materiálu s anorganickým nebo organickým pojivem,
- hydraulicky - pomocí hydraulicky tuhoucích a tvrdnoucích pojiv cementovou vazbou (obvyklé cementy), nebo se zvýšeným obsahem Al_2O_3 – hlinitanové cementy.

Žárovbetony lze rozdělit podle těchto kritérií:

Podle způsobu aplikace:

- žárovbetony – běžné, ztekucené, s různým obsahem cementu,
- žárovzdorné torkretovací materiály – hutné, izolační, plastické,
- žárovzdorné tvarovatelné směsi – dusací směsi, plastické materiály,
- žárovzdorné malty – tuhnoucí výpalem, pouze na vzduchu,
- jiné netvarové žárovzdorné výrobky – suché, vstříkovací, ucpávkové směsi, nátěry.[4]

Podle klasifikační teploty:

- tepelně odolný žárobeton - použití $< 700^\circ\text{C}$,
- žároodolný žárobeton - použití $700^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C}$,
- žárovzdorný žárobeton - použití $1100^\circ\text{C} - 1500^\circ\text{C}$,
- vysoce žárovzdorný beton - teploty použití $> 1500^\circ\text{C}$.

Podle chemicko složení a základních surovin:

- hlinitokřemičité výrobky – na základě hlinitokřemičitých kameniv, přírodních a syntetických vysocehlinitých surovin až po různé druhy korundu,
- bazické výrobky – založeny na obsahu slinuté, nebo tavené magnezie, slinutou dolimii, spinely nebo chromovou rudu,
- speciální výrobky – obsahují další oxidová i neoxidová ostřiva, nejčastěji karbid křemíku, dále křemičitan a oxid zirkoničitý,
- výrobky obsahující uhlík – tedy výrobky z předcházejících kategorií obsahující nejméně 1% uhlíku (vnášen v pevné formě nebo jako kapalina). [3]

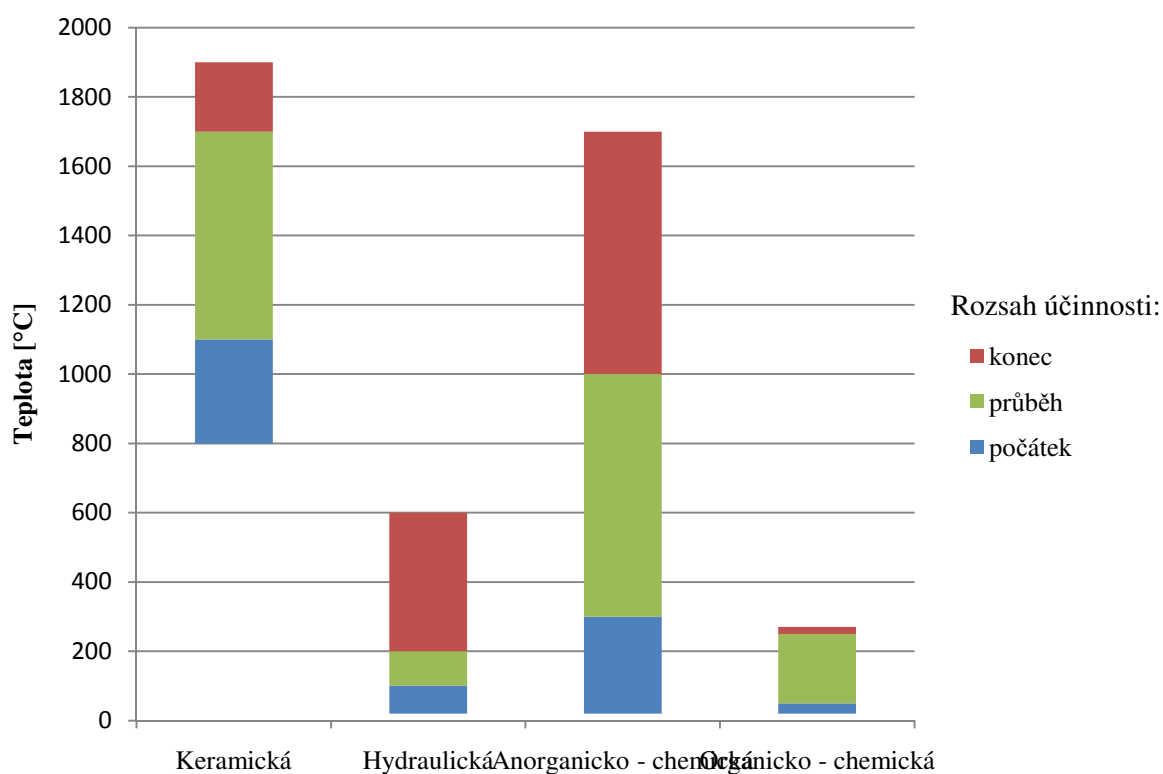
2.1 Druhy vazeb

Nejdůležitější druhy vazeb netvarových žárovzdorných materiálů jsou:

- keramická vazba,
- hydraulická vazba,
- anorganicko - chemická vazba,
- organicko - chemická vazba.

Typ vazby	Teplotní rozsah účinnosti[°C]	
	Počátek	Konec
Keramická	800-1100	1700-1900
Hydraulická	20-100	200 - 600
Anorganicko - chemická	20 - 300	1000 - 1400
Organicko - chemická	20-50	<250

Tabulka 1. Teplotní rozsah působení jednotlivých druhů vazby [1][2],[3]



Obr. 1 Teplotní účinnost typu vazby

2.1.1 Keramická vazba

V praxi se používají žárobetony, jejichž ovlivňující vlastnosti bývají dosaženy po prvním výpalu. Vazby, které vzniknou za nižších teplot, jsou působením teploty přeměňovány na keramickou vazbu, kdy vysokoteplotní reakce probíhají jak v pojivu, tak mezi pojivem a kamenivem.

Hlavní reakce vedoucí ke vzniku keramické vazby jsou dehydratace hydraulické vazby, případně termická přeměna chemické vazby a reakce mezi pojivem a kamenivem. Ke slinování dochází při teplotě cca 1100°C, kterou je možno snížit obsahem nečistot nebo přísad napomáhajících slinování, což se může nevýhodně odrazit na únosnosti materiálu v žáru. Čím nižší je teplota slinování žárovzdorné hmoty, tím nižší je i maximální teplota použití a opačně. Zrna o větší velikosti reagují pouze na povrchu, proto je prvkem těchto reakcí především jemné mikroplnivo. Jemnost a reaktivita mikroplniva musí být nastavena tak, aby již za nízkých teplot reagovalo s pojivem bez výskytu kapalné fáze - taveniny. Dále nesmí negativně ovlivňovat termickou stabilitu celého systému s ohledem na tvorbu keramické vazby. Mikroplnivo má zásadní vliv na velikost smršťování či roztažnost, a tím i na tvorbu trhlin v keramické vazbě. [2]

2.1.2 Hydraulická vazba

Hydraulickou vazbou se vyznačují cementy, které tuhnou a následně získávají požadované vlastnosti za normální teploty. V žárovzdorném průmyslu používáme pouze hlinitanový cement se souvisejícími modifikacemi. Portlandský cement a jeho modifikace se již příliš nepoužívají, a to zejména kvůli těmto technologickým vlastnostem:

- Snížení tepelné odolnosti těchto žárobetonů, z důvodu obsahu značného množství CaO, které se v soustavách s SiO₂, Al₂O₃ a dalších chová jako tavící oxid. Snadno s nimi reaguje za vzniku vápenatých hlinitokřemičitanů (galenitu a anortitu) s nízkou teplotou tavení, nebo přímo s dalšími kyslíčníky vytváří taveniny, které se ve směsi objevují již při 1000°C.
- Pokles pevnosti, kdy se v průběhu zahřívání postupně ztrácí voda vázaná v křemičitanech a hlinitanech vápenatých. Při 550 °C odchází voda vázaná v Ca(OH)₂ a vzniká volné CaO (jeho menší část volného vzniká i z hydrosilikátů). V případě odstávky, nebo při jiném ochlazení agregátu volný CaO zreaguje zpět s vodou na Ca(OH)₂, což provází značné zvětšení objemu (80-150%). Vzniklé krystalizační tlaky beton zcela rozruší.

V prvním případě nám chemická povaha složení neumožňuje zvýšit teplotní odolnost. V druhém případě lze pokles pevnosti ovlivnit stabilizací přídavkem jemně mletých látek, které lze ve směsi stejnoměrně rozptýlit jako cement, a které snadno vytvářejí sloučeniny vůči vlhkosti stabilní.

Hlinitanové žárobetony obsahují jako hydraulickou složku hlinitanový cement, jehož hlavními minerálními složkami jsou $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ a $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, z nichž po rozdělení s vodou vznikají kalciumalumináty jako $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ a také hydrát hlinitý $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Výhody u těchto cementů je díky Al_2O_3 vysoká žárovzdornost, po výpalu nevzniká volné CaO – není zapotřebí jej vázat. [5]

2.1.3 Anorganicko - chemická vazba

Anorganická vazba je tvořena anorganickými sloučeninami, které materiál zpevňují v rozpětí od pokojových teplot do teplot kolem 300°C . Přitom probíhají podle druhu vazby rozličné chemické reakce. Nejčastěji to jsou fosforečné vazby, tvořené fosforečnany různých prvků. Nejlépe se osvědčily fosforečnany hlinité, které postupně přecházejí až na AlPO_4 .

Časté jsou též vazby na bázi rozpustných křemičitanů alkalických kovů (vodní sklo). Působením kyselých reagujících látek, např. CO_2 ve vzduchu, z nich vzniká reaktivní kyselina křemičitá a její polykondenzáty, které fungují jako tvrdící činidlo. Tvrdnutí je stimulováno zvýšeným obsahem CO_2 , ale také přídavkem fluorokřemičitanů, sulfidů apod. Alkalie však snižují žárovou odolnost.[2]

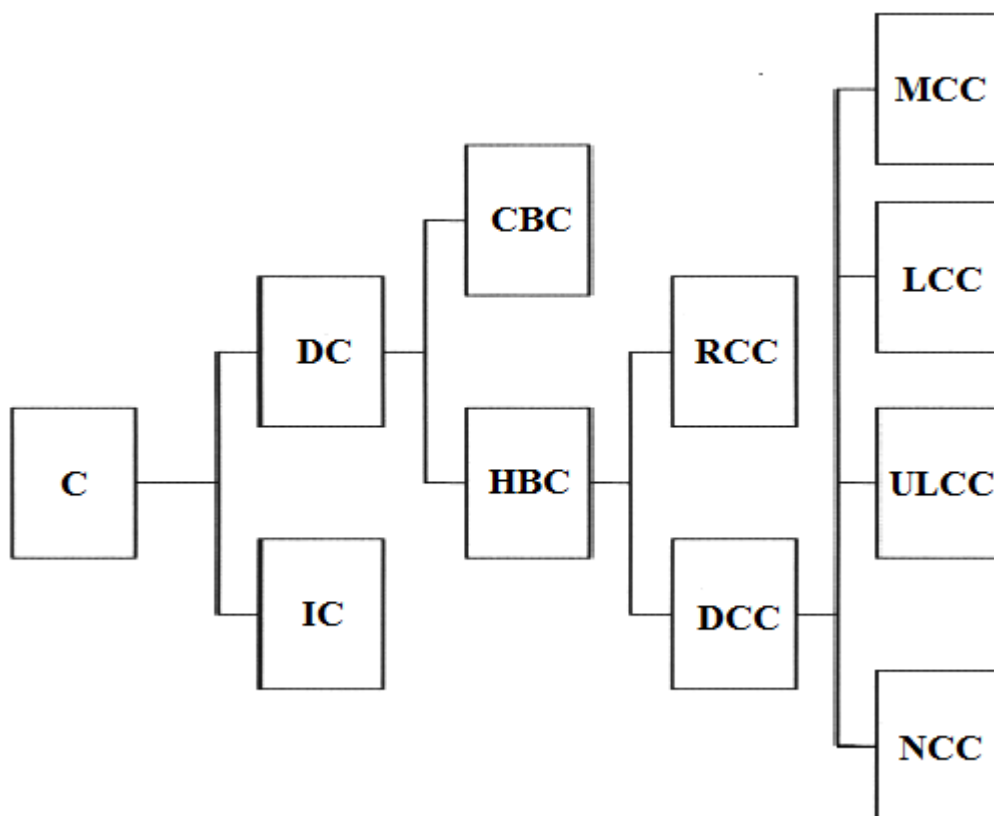
2.1.4 Organicko - chemická vazba

Organická vazba je tvořena organickými látkami, jako jsou deriváty celulosy, sulfitový louh apod. Při ohřátí do teploty cca 250°C dochází k porušení vazby, čímž dochází k podstatnému poklesu pevnosti. Proto se často receptury skládají s anorganickou vazbou, aby nevzniklo značné teplotní rozmezí o nízké pevnosti před vznikem keramické vazby.

V závislosti na způsobu instalace lze použít kromě tekutých živců i různé jiné kombinace organických pojiv, například novolaku nebo pevné smoly. Jde většinou o hmoty na vodní bázi, které obsahují uhlík – ty vytváří vazbu až při vyšších teplotách. S výhodou je lze užít na opravu vyzdívek obsahujících uhlík, protože k nim mají dobrou přilnavost.[3]

2.2 Typy žárobetonů

- C - Žárobeton (*castable*),
- DC - Žárobeton hutný (*dense castable*),
- IC - Žárobeton izolační (*insulating castable*),
- CBC - Žárobeton s chemickou vazbou (*chemically bonded castable*),
- HBC - Žárobeton s hydraulickou vazbou (*hydraulically bonded castable*),
- RCC - Žárobeton běžné (*regular castable*),
- DCC - Žárobeton ztekucený (*deflocculated castable*),
- MCC - Žárobeton se středním obsahem cementu (*medium cement castable*),
- LCC - Žárobeton s nízkým obsahem cementu (*low cement castable*),
- ULCC - Žárobeton s velmi nízkým obsahem cementu (*ultra low cement castable*),
- NCC - Žárobeton bezcementový (*no cement castable*). [2]



Obr. 2 Označení typu žárobetonů

2.2.1 Hutné žárobetony - DC

Hutné žárobetony mohou mít různý typ vazby: chemickou, hydraulickou vazbou. Pro tyto žárobetony postačuje přírodní kamenivo (čedič, diabas, andezit), protože při středních teplotách dochází k poklesům pevností, kvůli hydraulické vazbě. Pro žárobetony vystavené teplotám nad 700°C se používá umělé kamenivo (drcený šamot, korund, bauxit, chromit).

Objemová hmotnost hutných žárobetonů je vyšší než 1800 kg.m⁻³.

2.2.2 Izolační žárobetony - IC

Pro přípravu lehčených monolitů a pro výrobu tvarových pálených materiálů se používají lehčená kameniva, především expandovaný perlit, drť z lehčeného šamotu, duté kuličky na bázi systému SiO₂ - Al₂O₃, dutý kuličkový korund apod. Jako pojivo se používá nejčastěji hydraulická vazba, především cementy, dále pak pojiva fosforečná, vodní sklo a křemičitá. Jako zástupce cementů se velmi osvědčily cementy hlinitanové s obsahem Al₂O₃ do 40 %, pro vyšší teploty vysocehlinitanové s obsahem Al₂O₃ nad 40 %. Pro nižší teploty použití vyhovuje portlandský cement.

Pro použití do nízkých teplot je vhodný perlitový beton o objemové hmotnosti 400 - 800 kg.m⁻³, pevnosti 1 - 4,5 MPa a měrné tepelné vodivosti 0,10 - 0,19 W.m⁻¹.K⁻¹. Používá se do teploty 800°C.

Pro vyšší teploty se používá jako plnivo drť z lehčeného šamotu. Pro ještě náročnější podmínky se osvědčil kuličkový korund a kvalitní vysocehlinitanový cement. Objemová hmotnost izolačních materiálů zpravidla nepřesahuje 1800 kg.m⁻³. [2]

2.2.3 Žárobetony s chemickou vazbou - CBC

Podle druhu vazby se žárobetony s chemickou vazbou dělí na:

- Žárobetony s bezcementovou anorganickou vazbou. Obsah CaO ≤ 0,2 %. Možné vazby: s vodním sklem, fosfátová, sol-gel,
- Žárobetony s organicko - chemickou vazbou. Pojivem jsou organicko – křemičité sloučeniny, umělé pryskyřice, smoly,
- Žárobetony s bezcementovou vazbou. Založeny na hydrotermální vazbě (C-S-H).

2.2.4 Žárovbetony s hydraulickou vazbou - HBC

Hydraulická vazba v žárovbetonech je tvořena hlinitanovými cementy a dnes už méně používanými portlandskými cementy.

Tyto žárovbetony se dělí na běžné a ztekucené, které se dále dělí na žárovbetony se středním, nízkým, velmi nízkým a žádným obsahem cementu.

2.2.5 Žárovbetony běžné - RCC

Běžné žárovbetony obsahují obvykle 15 - 30 hm. % a s obsahem 8 - 20 hm. % záměsové vody a jednoduchou aplikací většinou s vibrací cementu. Vyznačují se tak jednoduchou přípravou žárovbetonové směsi

Pórovitost běžných žárovbetonů velmi snižuje pevnosti a na jejich přípravu je vysoká spotřeba vody. Za nízkou pórovitost a propustnost žárovbetonů při teplotách nepřesahujících 21°C může hlinitanový gel vzniklý v průběhu ošetřování. Otevřená pórovitost běžných žárovbetonů vysušených při 110°C bývá až 17 %. [3][1]

Určitý podíl této pórovitosti je sice způsoben zadrženými vzduchovými bublinami, ale převládající podíl je vyvolán záměsovou vodou. Při zahřívání v průběhu přeměny se hydraulické pojivo nejprve modifikuje a následně se ztrácí dehydratačním procesem. V průběhu této modifikace struktury se mění distribuce velikostí pórů, pórovitost pak významně roste. Pórovitost vypálených materiálů potom dosahuje velmi vysokých hodnot - až 23 %.

Další z nevýhod běžných žárovbetonů je pokles v pevnosti v přechodové oblasti, kdy již neexistuje hydraulická vazba, ale stále ještě pomalé slinování neumožňuje vývin keramické vazby. Není naprosto známo přesné teplotní rozmezí pro určení oblasti s výrazným poklesem pevnosti, skutečnost závisí na různých faktorech, jako jsou typ a poměr hydrátů, teplota ošetřování a časový průběh zahřívání.

Jednou z nevýhod je vysoký obsah vápníku v tomto druhu žárovbetonu, protože vápník podporuje vznik tekutých skelných fází při vysokých teplotách prostřednictvím eutektické kapaliny v ternárním systému $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, a který zůstává amorfní ve formě skla, což ovlivňuje odolnost proti korozi nebo žárovzdornost. Obsah nečistot v pojivu pak udává objem nízkotavitelných fází, které se dají odstranit snížením obsahu cementu v žárovbetonové směsi.

2.2.6 Žárověbetony ztekucené - DCC

Ztekucené betony představují snadnější instalaci díky tekutosti způsobené přídavkem dispergačních, také deflokulačních, činidel. Tím dojde k pozitivnímu vlivu na vlastnosti žáromonolitu.

Tyto betony lze dále dělit na žárověbetony se středním, nízkým, velmi nízkým obsahem cementu a na bezcementové žárověbetony.

2.2.7 Žárověbetony se středním obsahem cementu - MCC

Obsahují > 2,5 % CaO, což znamená, že obsah cementu u těchto žárověbetonů je 6 - 15 %.

Přidání ztekucovadel do žárověbetonů se středním obsahem cementu umožní snížit množství záměsové vody a tím zvýšit hutnost a mechanické vlastnosti žáromateriálu, neboť množství záměsové vody negativně ovlivňuje množství pórů. Díky tomu jsou zlepšeny také další užité parametry - vyšší mechanická pevnost, rozměrová stabilita, dobrá odolnost vůči korozi a abrazi. To předurčuje tyto materiály pro náročnější provozní podmínky. Zpracovávají se nejčastěji vibrolitím.

2.2.8 Žárověbetony s nízkým obsahem cementu - LCC

Cementy zhoršují žárové vlastnosti žárových materiálů a tím snižují teplotu jejich použití, jelikož se tvoří tavenina již při nízkých teplotách. CaO obsažený v cementu reaguje při vyšších teplotách s SiO_2 a s Al_2O_3 v kamenivu, čímž vzniká kapalná fáze se složením podobným anortitu ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$) a gehlenitu ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) s nízkými teplotami tání. Z tohoto důvodu LCC systémy obsahují pouze 1,0 - 2,5% CaO, tedy 3 - 8 % cementu.

Vysoký obsah cementu v běžných žárověbetonech snižuje řadu vlastností např. strukturu pojiva v přechodové oblasti a tím způsobuje pokles pevnosti, zvyšuje se pórovitost a klesá odolnost proti náhlým změnám teplot a odolnost proti otěru. Rozvojem LCC systémů byly tyto nedostatky částečně překonány. Jsou zde však nutné podíly superjemných oxidických (korund - 85 % Al_2O_3 , Cr_2O_3) a křemičitých prášků (převážně SiO_2 jako mikroplnivo < 4 μm), které zajišťují tixotropní chování, ale i zvláštní opatření týkající se přípravy a zpracování směsí (například přídavek dispergačního činidla).

Druh použitého cementu významně ovlivňuje vlastnosti nízkocementových žárověbetonů. [2]

Žárovbetony LCC a ULCC jsou zpracovatelné na monolit pouze vibrací vzhledem k tixotropnímu chování směsí s velmi nízkou vlhkostí. Zvýšením vlhkosti se zvýší litelnost směsi, ale zároveň se sníží pevnost monolitu. Pro složitější tvary, které jsou špatně vibrovatelné, byly vyvinuty tzv. samotekoucí žárovbetony (SFC - Self Flowing Castable). SFC mají zásadní změny v křivce zrnitosti, obsahují mikropřísky a speciální deflokulační činidlo. Přídavek vody je obvykle pouze 4,5 – 7,5 %. Dosahované pevnosti jsou srovnatelné s LCC. Během tuhnutí a tvrdnutí hlinitanových cementů dochází k fázovým změnám v závislosti na čase a teplotě. [6]

2.2.9 Žárovbetony s velmi nízkým obsahem cementu - ULCC

Obsah cementu u těchto žárovbetonů nepřekračuje 3 %, obsah CaO se pohybuje v rozmezí 0,2-1,0 %. Vlastnosti jsou velmi podobné žárovbetonům s nízkým obsahem cementu. Umožňuje použití velmi malého množství záměsové vody, při zachování důležitých vlastností.

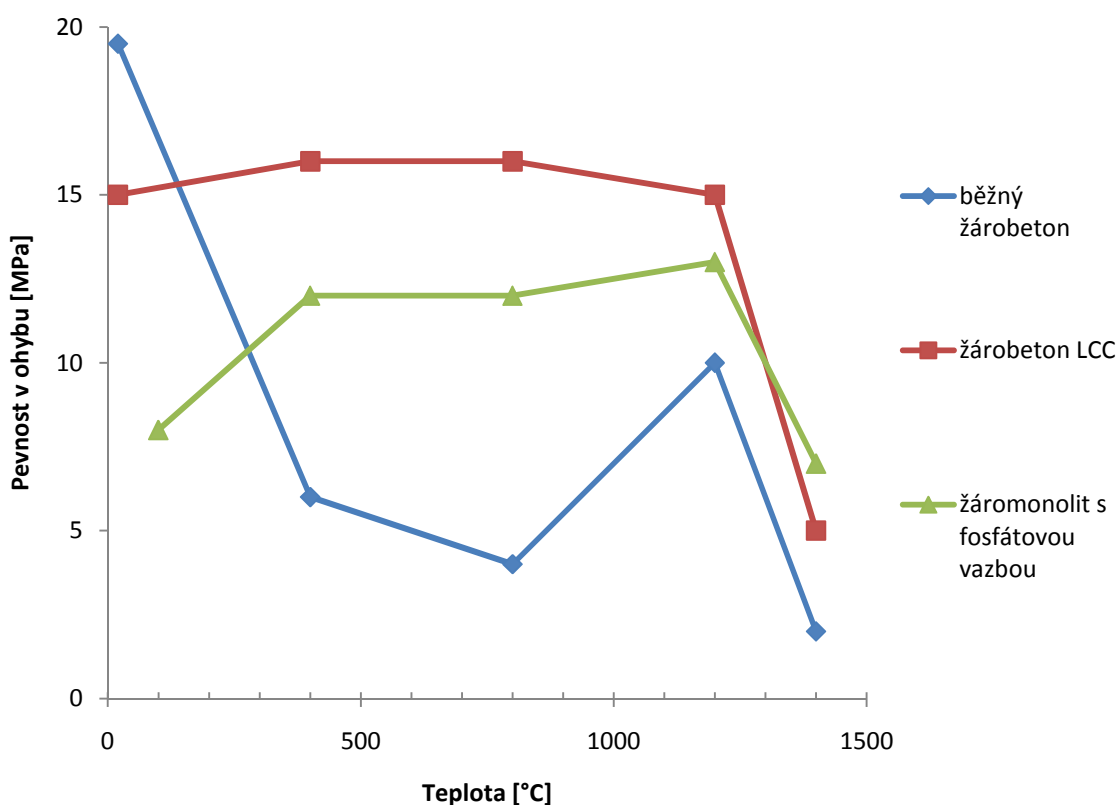
2.2.10 Žárovbetony bezcementové - NCC

Tyto druhy žárovbetonů se vyznačují zpracovatelností při nízké vlhkosti cca 5%. Obsahují $\leq 0,2\%$ CaO. Přídavkem vhodných disperzních látek podporujících ztekucení a přídavkem mikropřísad (amorfního SiO_2 , hydratizované oxidy hlinité) dosáhneme tixotropního chování žárovbetonu. Nejvíce jej ovlivňuje jemná frakce, tvořící 25 – 35 % z celkového složení žárovbetonu o velikosti zrn $< 45 \mu\text{m}$ (matrix). Tento matrix ovlivňuje ve výsledném žárovbetonu především hustotu uložení částic, množství záměsové vody, pevnost za syrova a dále dobu tuhnutí.

Například dávkováním hydratizovaného oxidu hlinitého v rozmezí od 3 do 7 %, mohou monolity nabývat po vysušení pevností i nad 50 MPa. Z technologického hlediska je důležité dodržení teploty zpracování žárovbetonu v rozsahu teplot od 18 do 38 °C. Matrixem obsahujícím mikropřísky namísto hlinitanového cementu lze zabezpečit zvýšenou odolnost proti struskám, vyšší lomovou houževnatost, zbytkovou pevnost za vysokých teplot po namáhání teplotními změnami a vyšší odolnost proti otěru. Nízký obsah vody spolu s těmito opatřeními v oblasti zrnitosti, zaměřenými na maximálně zaplnění prostoru, umožňuje získat žáromonolity s pórovitostí po tepelném zpracování pod 14%. Bezcementové žárovbetony obsahují namísto cementů látky vytvářející chemickou vazbu, hlavně tzv. anorganické

polymery přičemž způsob zpracování zůstává stejný jako při žárobetonech obsahujících cement.

Hydraulické a chemické vazby u některých typů žáromonolitů kombinují. Spolu s materiálovým vývojem nových žáromonolitů probíhá vývoj techniky instalace, protože tradiční způsoby, tj. lití, dusání, torkretování apod. nejsou pro nové směsi vyhovující. Podmínkou dokonalé přípravy tixotropních směsí je intenzivní míchání s přesně určeným množstvím vody. Instalují se výhradně s použitím vibrace, s výhodou při vysokých frekvencích, pozitivně ovlivňujících zhutnění. Nevýhodou uhlíku je jeho nedostatečná odolnost proti působení kyslíku - začíná oxidovat již od teploty 400 °C.[2][7]



Obr. 3 Závislost pevnosti v ohybu různých druhů žáruvzdorných monolitů na teplot [1]

2.3 Složení žárobetonových směsí

Suché žárobetonové směsi na výrobu žáromonolitů nebo prefabrikátů obsahují tyto základní složky:

- Kamenivo (ostřivo), tj. zrnitý materiál, používaný v několika frakcích,
- hydraulické pojivo nebo chemické pojivo.

Kromě uvedených složek mohou směsi obsahovat náhodně rozptýlená anorganická kovová (ocelová) vlákna nebo keramická vlákna za účelem zvýšení tahové pevnosti a tím odolnosti proti náhlým změnám teplot žáromonolitů, případně organická vlákna za účelem snížení citlivosti žárobetonů k sušení. Speciální druhy přísad: mikropřísky, ztekucovadla, regulátory tuhnutí.

2.3.1 Kamenivo

Protože žárobetony mají odolávat velmi náročnému tepelnému, chemickému a mechanickému namáhání, lze použít jen velmi čisté suroviny s velmi nízkým obsahem průvodních oxidů. Tím se velmi omezuje použití přírodních neupravených surovin.

Převážná většina žárobetonů je založena na bázi hlinitokřemičitých a vysocehlinitých ostřiv. Hlinitokřemičitá obsahují jako základní složky Al_2O_3 a SiO_2 v různém poměru (viz Obr. 4) Kromě těchto dvou oxidů obsahují také nepatrné množství degradujících oxidů, které snižují žárové vlastnosti plniva i jeho kvalitu tím, že se základními složkami tvoří nízkotavitelná eutektika. Jsou to oxidy Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , K_2O , Na_2O . [2]

Pro tepelně izolační žárobetony se požadují kameniva s dobrou tepelně izolační schopností (vysoká pórovitost, nízká objemová hmotnost) a také rozměrová stálost až do předpokládané teploty použití.

Používají se v několika zrnitostních frakcích s největším zrnem od 4 do 8 mm, tvoří 60-90% žárobetonové směsi. [3]

Podle použití lze rozdělit kameniva pro:

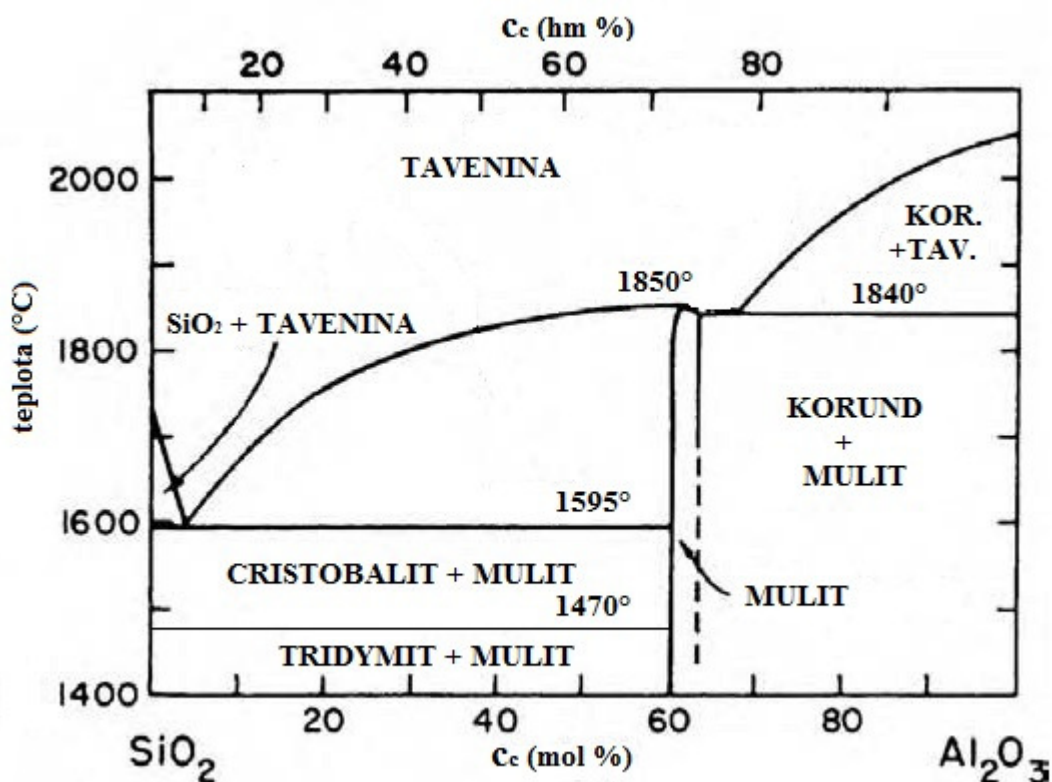
- hutné žárobetony,
- tepelně izolační žárobetony.

Pro hutné žárobetony:

- Hlinitokřemičité – šamotové materiály s obsahem od 10 do 45% Al_2O_3 , které se obvykle rozdělují dále na kyselé (pod 30% Al_2O_3) a běžné šamotové materiály (30 až 45% Al_2O_3). Mezi hlinitokřemičité materiály mohou začlenit i křemičité materiály s přísadami, obsahující pod 10% Al_2O_3 a 85 až 93% SiO_2 . Výpalem teoreticky obsahují 64% mullitu a 36% cristobalitu.

Vzhledem k přírodní surovinovým zdrojům jsou hlinitokřemičité materiály (hlavně šamotové) tradičním a nejrozšířenějším druhem žáruvzdorných staviv.

- Vysocehlinité materiály – s obsahem nad 45% Al_2O_3 , lze je rozdělit do 4 skupin (korundy, bauxity, mulity, sillimanity) podle obsahu Al_2O_3 . Pouze sillimanity jsou přírodně těžené minerály, ostatní vznikají výpalem.
- Hořečnaté materiály – obsahují MgO , slinuté nebo tavené magnezie. Chemicky obsahují teoreticky 41 % MgO a 58% CaO , nežádoucími složkami jsou oxidy železa a hliníku. Dalším druhem jsou cordieritová ostřiva, která se využívají v aplikacích náročných na náhlé změny teplot, mají menší obsah MgO . [9]



Obr. 4 Binární diagram SiO_2 - Al_2O_3 [8]

Tepelně izolační žárobetony:

- Hlinitokřemičitá – lehčené šamoty – jejich pórovitost je nad 50%, mají obvykle velké póry, což zmenšuje izolační schopnost zejména při vyšších teplotách. Použitím mikrosfér (35-39 % Al_2O_3), získaných z elektrárenských popílků, lze tepelně izolační vlastnost vylepšit.
- Vysocehlinitá – kameniva vysoké čistoty, dutinová pórovitost způsobuje menší izolační vlastnosti při vysokých teplotách.
- Speciální – různě hydratované křemičitany hlinité, které obsahují oxidy železa, hořčíku, vápníku a alkálie. Při tepelném zpracování expandují, čímž vytvoří pórovité částice s nízkou objemovou hmotností. [9]

2.3.2 Kombinace kameniv

Při výrobě žárobetonů lze s výhodou využít kombinace dvou a více druhů kameniv. Tímto dosáhneme těchto cílů:

- Vyrovnat rozměrové chování při vysokých teplotách. Tedy potlačit vliv smršťování jednoho druhu kameniva přídavkem látky vyznačující se dostatečným nárustem. Pro příklad lze uvést přídavek andalusitu do směsí na bázi lupkových kameniv.
- Snížit modul pružnosti. Tím zvýšit odolnost proti náhlým změnám teplot žáromonolitu přídavkem kameniva s odlišným koeficientem teplotní roztažnosti, dojde k tzv. heterogenizaci složení. Jako příklad lze uvést přidání chromové rudy nebo spinelu k magnezitovému kamenivu.
- Zvýšit odolnost proti korozi žáromonolitu. Dosáhneme přidáním jemných frakcí odolnějšího kameniva proti koroznímu prostředí. Příkladem je přidání spinelu do korundových žárobetonů. [3]

2.3.3 Pojivo

Na pojiva jsou kladeny následující nároky:

- umožnit při dané technice zpracování zhotovení dostatečně pevného monolitu,
- zhotovený monolit musí být rozměrově stálý až do teploty použití,
- při teplotě použití se nesmí tvořit tekutá fáze, která by mohla způsobit významný pokles termomechanických vlastností,
- zajistit hmotě snadnou zpracovatelnost a schopnost přiměřeně se ztuhnout,
- zabezpečit, v případě oprávkových hmot, které se nanášejí torkretováním, přiměřenou adhezi na studené nebo horké části vyzdívky.

Pojivo v žáromonolitech tvoří tyto látky:

2.3.3.1 Kalciumpilikátové

Portlandské, směsné cementy obsahující jako základní fáze CaO , Al_2O_3 a často i SiO_2 . Hydraulické složky těchto cementů jsou především sloučeniny $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Hydratací hydraulických fází se zpevňují při pokojové teplotě. V polyfázové soustavě s hlinitokřemičitým ostrivem vznikají taveniny při poměrně nízkých teplotách, proto se toto pojivo vztahuje pouze v žárobetonech určených pro použití při teplotách do max. 1150°C .

2.3.3.2 Kalciumaluminátové

Hlinitanové cementy obsahující 50 až 80% Al_2O_3 , Základní fáze tvoří $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA), $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2), $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7) a případně Al_2O_3 . Žáruvzdornost těchto cementů vzrůstá se zvyšujícím se obsahem Al_2O_3 přibližně od 1400°C do 1750°C . Při pokojové teplotě se hydratací hydraulických fází zpevňují. Teplota použití žárobetonů s hlinitanovým cementem závisí také na jakosti hlinitokřemičitého ostríva a při použití korundu v kombinaci s cementem obsahujícím 80% Al_2O_3 dosahuje až 1800°C . [1]

Typ	Hlinitanový cement 40-50	Hlinitanový cement 70	Hlinitanový cement 80
Obsah (%)			
CaO	37- 44	26 - 29	10 - 20
SiO ₂	3 - 8	< 0,5	< 0,5
Al ₂ O ₃	40 -53	70 -72	> 80
Fe ₂ O ₃	1 - 15	< 0,5	< 0,5
MgO	do 1	-	-

Tabulka 2. Složení cementů používaných jako pojivo do žárobetonových směsí

Za hydraulicky aktivní považujeme však jen CA, CA_2 a $C_{12}A_7$. Hydratizované fáze vznikají po přidání vody k cementu a způsobují tuhnutí. Hydratační rychlost kalciumaluminátových fází je odlišná. Téměř nereaktivní je CA_2 , reaktivnější je CA a nejvíce reaguje $C_{12}A_7$. Ve většině cementů je jako hlavní fáze CA s jinými hydraulickými fázemi. Průběh tuhnutí u cementů závisí na fázovém složení. Za vyšších teplot nastává dehydratace hydratizovaných fází.

Průběh hydratace je závislý na poměru míšení hlinitanových cementů s mikropřísadami, ztekucovacími a s regulátory tuhnutí. Všechny hlinitanové hydráty se v pojivu rozkládají na kalcium alumináty. Při běžné pokojové teplotě koexistují hlinitanový gel, hydratované kalcium alumináty a volný oxid hlinitý. Při zvýšení teploty na 200°C probíhá dehydratace, při 400°C se začíná tvořit $C_{12}A_7$ z amorfních dehydrovaných kalcium aluminátů, při 900°C vzniká podlouhlý CA z reakce oxidu hlinitého a C_2A . Mezi 1000 - 1200°C reaguje CA s oxidem hlinitým za produkce hrubého a zrnitého CA_2 . Nad teplotou 1300°C reaguje CA_2 s oxidem hlinitým za produkce šesterečných destiček CA_6 . Tato morfologie podporuje vzájemné fyzikální vazby mikrostruktury, která zvyšuje teplotní odolnost. [2]

2.3.3.3 Kyselina fosforečná nebo fosforečnany

Používají se hlavně hlinité ($Al(H_2PO_4)_3$) nebo hlinitochromité. V kombinaci s $Al(OH)_3$ se vytváří chemická vazba už při pokojové teplotě, v kombinaci s Al_2O_3 nebo s hlinitokřemičitany při sušení. Produkty reakce jsou hygroskopické a stabilní vazba se získá zahřátím na asi 250 °C. Výsledným produktem vysokoteplotní reakce je $(AlPO_4)_x$ s teplotou tání 2050 °C, tedy jako Al_2O_3 , proto fosfátová vazba nezhoršuje žárové vlastnosti žáromonolitů.

2.3.3.4 Sol SiO_2 na vytvoření vazby procesem sol-gel

Zpevňují se sušením, výsledným produktem je $(SiO_2)_x$. Přednost aplikace tohoto pojiva spočívá opět v odstranění cementu a tedy CaO ze složení žárobetonu, které se tak vrací do dvoufázového systému $Al_2O_3 - SiO_2$. Vzhledem k tomu, že toto pojivo nereaguje chemicky se složkami žárobetonu, nevytváří se hydráty, které by bylo nutno při ohřevu rozložit. Voda, obsažená ve směsi, pojené vazbou sol – gel, se uvolňuje při teplotě do 120°C. Další ohřev takovéto vyzdívky není ohrožen destrukcí vodní parou. Permeabilita vyzdívky je vyšší, což umožňuje rychlý ohřev na pracovní teplotu bez nebezpečí destrukce, přičemž dosahovaná pórovitost a ostatní fyzikální vlastnosti jsou srovnatelné s materiály LCC a ULCC. [10]

2.3.3.5 Anorganické polymery

Založeny zejména na bázi oxidu hlinitého, např. $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$. Zpevňují se sušením, výsledným produktem tepelného zpracování je $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$. Přispívají tixotropní vlastnosti směsí.

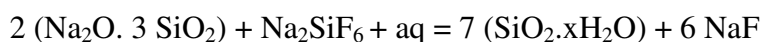
2.3.3.6 Tuhé mikropřísky

Používá se zejména amorfni SiO_2 , získané z plynné fáze při elektrometalurgických procesech. Uvádí se velikost částic do 0,15 μm . Používá se jako přísada do tixotropních hmot. Mikrosilika je amorfni oxid křemičitý skládající se ze submikronových kulovitých. Tyto částice tvoří primární aglomeráty, které sestávají z několika kuliček vázaných dohromady materiálovými můstky. Toto široké rozdělení částic přináší pozitivní efekt, protože zvyšuje efektivnost zhutnění částic a zlepšuje zpracovatelnost betonu.

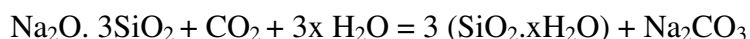
Materiál je vysoce reaktivní v systémech vázaných cementovou nebo keramickou vazbou. Jeho použití vede ke zlepšení keramické vazby, například tvorbou mullitu, při nižších vypalovacích teplotách. Hlavní funkcí mikrosiliky v žárobetonech je funkce plniva. Správně rozptýlená mikrosilika vyplňuje prostory mezi hrubšími částicemi, čímž uvolňuje zadržovanou vodu a systém zhutňuje. Při výrobě žárovzdorných materiálů je však používání křemičitého úletu, v kombinaci s hlinitanovými cementy, jako mikroplniva omezeno. Tvoří se nízkotavitelné sloučeniny v soustavě $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. [1][2]

2.3.3.7 Koloidní roztoky alkalických křemičitanů (vodní sklo)

Případně v kombinaci s fluorokřemičitany, kdy ke zpevnění dochází již při pokojové teplotě. Tyto vazbotvorné látky vnášejí do žáromonolitů alkálie, čímž se snižuje teplota použití podle jejich množství a druhu ostřiva pod 1000 $^{\circ}\text{C}$. Vzniklý kyselinovzdorný tmel je zpevněn vyloučeným gelem kyseliny křemičité, který spojuje zrna písku. Pro urychlení reakce se používají tzv. urychlovače tuhnutí, např. hexafluorokřemičitan sodný. Zpevňování vyjadřuje rovnice:



Zpevňování tmelu nastává například iv důsledku reakce vodního skla se vzdušným CO_2 :



Vzniklý tmel je odolný proti účinku kyselin, protože $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se v kyselinách nerozpouští. Kyseliny napomáhají vylučování tohoto gelu a tím jeho stabilitu a pevnost ještě zvyšují. Neodolávají však čisté vodě a roztokem alkálií (reakce SiO_2 s alkáliemi při vzniku křemičitanů).

2.4 Charakteristické vlastnosti žárobetonů

Určováním vlastností materiálů se sledují dva cíle:

- Kontrola jakosti výrobků porovnáváním stanovených jakostních parametrů s parametry předepsanými v normách jakosti nebo v technických podmínkách. Při kontrole jakosti výrobků se používají obvykle normované metody zkoušení. Sledují se vlastnosti, které poskytují základní přehled jakosti staviv a rovnoměrnosti výroby, jako jsou kritéria hutnosti, chemické složení, mechanické a některé termomechanické vlastnosti.
- Určení optimálních druhů materiálů pro různé použití, na podklady umožňující správné konstrukční řešení žáruvzdorných vyzdívek, pro režim ohřevu a chlazení a pro tepelné technické výpočty.

Při sledování těchto cílů se nevystačí s jakostními parametry uváděnými v normách jakosti žáruvzdorných materiálů. Je tedy nezbytné stanovovat další vlastnosti, jako např. teplotní roztažnost, tepelnou vodivost, modul pružnosti a další tepelné, termomechanické a termochemické vlastnosti. Platí zásada, že užitnou hodnotu žáruvzdorných výrobků nelze posoudit podle jedné vlastnosti, ale na základě znalosti celého komplexu vlastností. [12]

Nejdůležitějšími kritérii pro chemicky agresivní prostředí žáromonolitů jsou:

- hutnost,
- odolnost proti náhlým změnám teplot.

2.4.1 Hutnost

Hutností se rozumí stupeň zaplnění prostoru tuhými fázemi a vyjadřuje se v procentech objemu tuhých fází nebo jako podíl objemové hmotnosti a hustoty. Nezaplněné prostory, čili póry v žáruvzdorném výrobku snižují hmotnost objemové jednotky, zvětšují povrch tuhých fází, a tím podstatně ovlivňují mechanické a tepelné vlastnosti a odolnost proti chemickým účinkům prostředí.

Je proto velmi důležité, aby materiál, který přichází do styku s roztavenými kovy, struskami, sklem, agresivními parami, měl nízkou pórovitost. Pro popis však nelze vystačit jen se stanovením zdánlivé pórovitosti, ale je nutné sledovat četnost a distribuci pórů. Pro výběr ostřiva použitého k vyrobení produktu je pórovitost základní charakteristikou, protože

špatnou volbou, bez znalosti pórové struktury, nelze spolehlivě a správně určit technologii výroby. Množství i tvar pórů vznikajících při výrobě žárobetonu je závislý na technologickém postupu aplikace.

Při hodnocení kritérií hutnosti se měří:

- množství pórů (otevřených, uzavřených, všech),
- velikost pórů,
- spojitost pórů. [1]

2.4.1.1 Množství pórů

Množství pórů charakterizují tato kritéria:

Nasákavost (NV) – procentní poměr hmotnosti vody pohlcené vzorkem k hmotnosti vzorku, vyjádřený v procentech hmotnosti vysušeného vzorku.

Zdánlivá pórovitost (PZ) – procentní poměr objemu otevřených pórů zkušebního vzorku k jejímu objemu včetně pórů a dutin, vyjádřený v procentech objemu vzorku.

Skutečná pórovitost (PS) – procentní poměr objemu otevřených a uzavřených pórů vzorku k jejímu objemu včetně pórů, vyjádřený v procentech objemu vzorku.

Objemová hmotnost (OH) – hmotnost objemové jednotky vysušeného vzorku včetně otevřených i uzavřených pórů, vyjádřená v g.cm^{-3} .

Hustota ρ – hmotnost objemové jednotky vysušeného vzorku bez pórů, vyjádřená v g. cm^{-3} .

Zdánlivá hustota (ZH) – hmotnost objemové jednotky vzorku včetně uzavřených pórů, vyjádřená v g.cm^{-3} .

Pro stanovení množství pórů hutných tvarových staviv jsou určeny metody dle ČSN 72 5010 principiálně shodné s normou ISO 5017. Vysušené a zvážené vzorky se při použití vakua nasatí vodou (při hydratujících látkách jinou kapalinou), zváží a vypočte se jejich nasákavost.

Objem vzorků se zjistí hydrostatickým vážením a vypočte se objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost a zdánlivá hustota. [1]

2.4.1.2 Velikost pórů

Studium pórů z hlediska rozdělení jejich velikosti má velký význam při zkoumání procesů koroze a odolnosti proti náhlým změnám teplot žáruvzdorný materiálů. Používají se metody využívající kapilární depresi rtuti nebo kapilární elevaci vody.

Rtuť proniká do pórů pouze účinkem tlaku. Se zvyšováním tlaku vniká rtuť do stále menších pórů. Mezi poloměrem pórů (r - předpokládá se kruhový průřez pórů), úhlem smáčení stěn pórů (θ), povrchovým napětím (δ) a tlakem, pod kterým se póry zaplňují (p) platí vztah:

$$r = \frac{2\delta \cdot \cos \theta}{p}$$

Povrchové napětí rtuti je přibližně $0,48 \text{ N.m}^{-1}$, úhel smáčení se pro různé materiály pohybuje od 100 do 160° , při běžných měřeních se počítá s hodnotami 130 až 140° .

Zkoušený vzorek se vkládá do speciálního skleněného pyknometru s měřicí kapilárou, evakuuje se, zalije rtutí a při zvyšování tlaku se měří pokles hladiny rtuti v kapiláře, odpovídající množství vtlačování rtuti. Po dosažení atmosférického tlaku (když rtuť vnikla do pórů o poloměru nad přibližně $7,5 \text{ }\mu\text{m}$) se pyknometr vloží do autoklávu vysokotlakého rtuťového porozimetru a měření pokračuje při vyšších tlacích, většinou do 100 MPa , když rtuť vniká do pórů s poloměrem přibližně $0,0075 \text{ }\mu\text{m}$.

Princip kapilární elevace vody se využívá při postupu založeném na vytěšňování vody z tělíska vzduchem. Zkušební váleček se nasýtí ve vakuu vodou, a pak se vystaví jednostranně působícímu, postupně se zvyšujícímu tlaku. Tělískem začne proudit vzduch při takovém tlaku, při kterém se voda vytěšňuje z největších pórů o průměru daným kapilárním zákonem. Voda při dalším zvyšování tlaku se vytěšňuje ze stále menších pórů. Velikost průchozích pórů se vyhodnocuje ze vztahu působícího tlaku a množství procházejícího vzduchu. [1]

2.4.1.3 Spojitost pórů

Hodnocením propojení pórů se doplňují údaje o pórovitosti při posuzování žáruvzdorných staviv vystavených při použití korozivnímu působení tavenin, při posuzování materiálů používaných v keramických rekuperátory a mufle na oddělení dvou prostorů v tepelných zařízeních a při hodnocení prodyšných tvarovek.

Spojitosť pórů v žáruvzdorných výrobcích se posuzuje stanovením propustnosti pro plyny, která se definuje jako vlastnost pórovitých těles propouštět plyn při rozdílu tlaku plynu na protilehlých stranách tělesa.

Podle normy ISO 8841.2 a podle ČSN 72 6020 se propustnost pro plyny stanoví na válečku, který se vloží do držáku, kterým se utěšňuje válcová část jeho povrchu. Na jednu základnu vzorky působí se při zvýšeném tlaku vzduchem nebo jiným plynem. Nastaví se

určitý rozdíl tlaků před tělískem a za ním a po ustálení průtoku se měří množství plynu přecházející za časovou jednotku a rozdíl tlaků. Měří se při třech různých rozdílech tlaku. Vypočítané propustnosti při různých tlakových podmínkách se mohou lišit nejvíce o 5%. Tím se ověřuje laminárnost proudění plynu, jako podmínka platnosti výpočtového vzorce.

$$\mu = v \frac{h}{A} \frac{l}{\Delta p} q_1 \quad (m^2)$$

kde:

v... je dynamická viskozita plynu procházejícího tělískem při teplotě zkoušky (Pa. s)

h... výška tělíska (m),

A... průřez tělíska (m²),

Δp ... rozdíl tlaků před a za tělískem (Pa),

q_v ... průtok plynu tělískem (m³.s⁻¹).

Tento základní vzorec se obvykle upravuje na praktické použití tak, aby bylo možné počítat přímo s měřenými hodnotami. Propustnost pro plyny se pak vyjadřuje v cm² (ISO) nebo v μm² (ČSN). Dle ČSN se kromě toho propustnost přepočítává na teplotu 0 °C a normální tlak (1,013.10⁵ Pa).

2.4.2 Odolnost proti náhlým změnám teplot

Žárovzdušné materiály se v praxi často vystavují velkému kolísání teplot. Jelikož je na vyrovnání teplot vždy potřeba určitá doba, vznikají během těchto kolísání teplot uvnitř materiálu teplotní rozdíly (teplotní gradienty). Tyto teplotní rozdíly způsobují rozdílnou teplotní roztažnost, která vede k mechanickým napětím v celém objemu zatížení vystavenému materiálu. Překročí-li toto napětí únosnost materiálu, dochází k tvorbě trhlinek. Citlivost na změnu teplot je jednou z hlavních vlastností žárovzdušných materiálů.

Velký vliv na vznik trhlin má prudké ochlazení. Při tomto ochlazení klesá teplota ve směru ke středu v důsledku chladnějších vrstev na povrchu materiálu v místě styku s chladnějším okolím. Vnější povrch se začne smršťovat a tím vzniká značné tahové napětí. Žárovzdušný materiál odolává tahovým napětím jen málo, což může vést k následnému vzniku trhlin. Při opačném ději, jakým je rychlé zahřívání, má vnější plášť větší teplotu než vnitřní část a materiál je vystaven tlakovému napětí. Ve vnějších vrstvách tak dochází k velkému smykovému napětí, které způsobuje klasické odlupování vrstev a někdy dokonce oddělení větší části materiálu.

Dle Din 51 068 Teil 1 princip spočívá v ochlazování zkušebních těles ve tvaru válečků, o rozměrech 50x50 mm nebo 36x36 mm. Jejich teplota je zchlazena z 950°C na 10°C – 20°C ponořením do studené vody, na dobu 3 minut.

Zkouška se provádí tak dlouho, dokud se těleso nerozpadne na dva nebo více kusů, nebo pokud je hotových 30 cyklů. Při rozpadu tělesa je počítán i cyklus, při kterém došlo k destrukci.

2.4.2.1 Vliv teplotní roztažnosti

Vzhledem k tomu, že pojivo a kamenivo v žárobetonech mají rozdílné teplotní objemové změny, musí být nalezen mezi těmito hodnotami kompromis, který povede k odolnosti a soudržnosti materiálu jako celku. Při vysoké teplotní roztažnosti vzniká za vyšších teplot tlakové napětí, kdežto při teplotní roztažnosti nižší pak napětí tahové.

Teplotní roztažnost heterogenních směsí nelze určit jako součet pohybů jednotlivých komponentů, ale jako vzájemné překrývání se roztažnosti, čímž vzniká vnitřní strukturní napětí. Tato napětí mohou být značně velká a vést k tvorbě vlasových trhlin spojených s nárůstem napětí nebo krystalových lomů. Tahová napětí působí mnohem intenzivněji než tlaková, protože odpor proti tlakovým napětím bývá větší než u napětí tahových. Optimální hodnota teplotní délkové roztažnosti žárobetonů závisí především na heterogenitě a rozložení pórů. Nízký koeficient teplotní roztažnosti zajišťuje dobrou odolnost materiálu proti změnám teplot.

3 Koroze žárovzdorných materiálů

Při použití jsou žárovzdorné materiály vystaveny chemickému a fyzikálnímu působení okolního prostředí. Při vysokých teplotách probíhají vzájemné reakce mezi pevnými látkami, čili mezi vyzdívkou a plynnými a někdy i kapalnými látkami nacházejícími se v pecních prostředích, které způsobují opotřebení - korozi žárovzdorných materiálů. Koroze taveniny v daném případě je složitým termochemickým a termofyzikálním procesem. Probíhající termochemické reakce lze určit z termodynamických kritérií rovnovážných stavů, jejich kinetiku ovlivňují různé fyzikální, navzájem se překrývající jevy.

Mechanické vlivy

Chemické působení na různých rozhraních

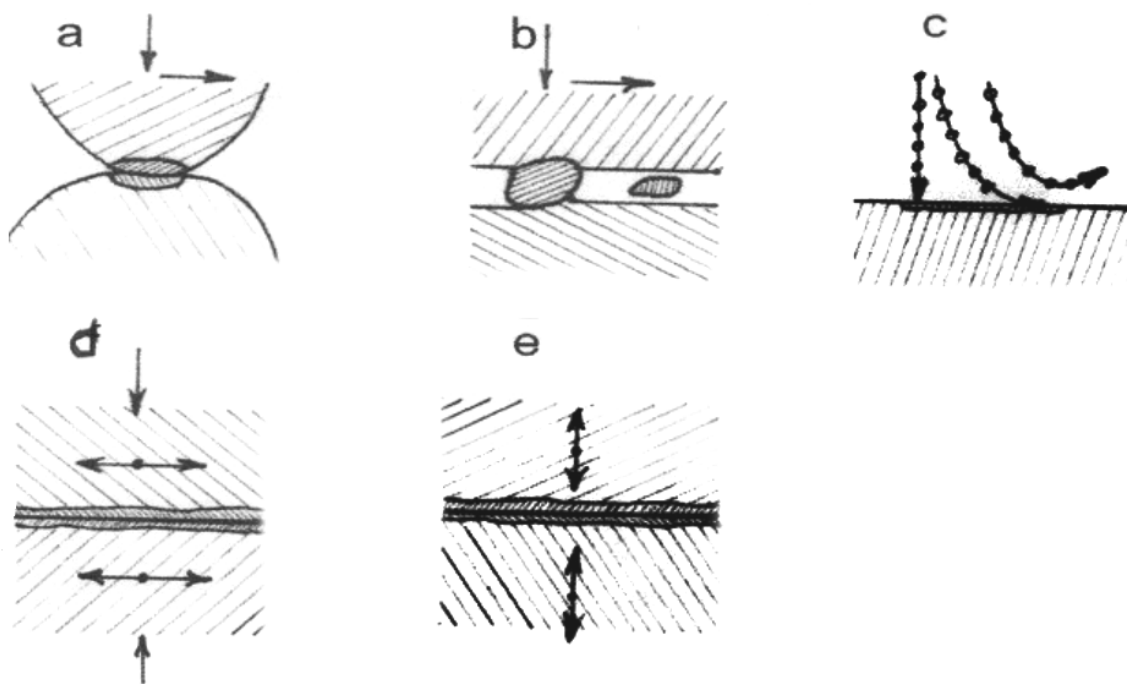
3.1 Mechanické vlivy

Mechanická reakce na rozhraní tuhých fází vzniká mechanickým namáháním a vzájemnými kmitavými pohyby na kontaktu dvou nebo více tuhých materiálů. Vzájemný pohyb, způsobující toto mechanické opotřebení může mít různý původ (např. mechanický nebo tepelný).

Podle původu a průběhu mechanického opotřebení na fázovém rozhraní tuhá fáze-tuhá fáze, můžeme hovořit o těchto základních druzích mechanického působení (obr.5):

- Adhezivní
- Abrazivní
- Erozivní
- Únavové
- Vibrační

Plastická deformace tuhých fází vyvolává zvýšení hustoty dislokací, ale i vznik mřížkových poruch vznikajících při pohybu dislokací na fázovém rozhraní tuhých fází, resp. v povrchové vrstvě. Generování mřížkových poruch způsobuje zvýšení koeficientů difúze a tím i intenzivnější infiltraci pronikajících atomů (iontů) v této vrstvě.



Obr. 5 Základní druhy mechanického opotřebení [13]
a – adhezivní, b – abrazivní, c – erozivní, d – vibrační, e – únavové.

3.1.1 Adhezivní působení

Nastává při relativním pohybu dvou funkčních povrchů, které jsou k sobě tlačené určitou silou. V důsledku makro a mikronerovností obou povrchů nedochází ke styku povrchů na celé obrysové ploše, ale jen na malých dotykových ploškách, přičemž se vrcholky nerovností elasticky a plasticky deformují. Při vzájemném pohybu obou povrchů dochází ke tření, při kterém se vrcholky nerovností mohou porušit a na porušených dotykových ploškách se vlivem adhezních sil tvoří mikrospoje.

Adhezivní opotřebení nastává porušením těchto adhezivních mikrospojů, ke kterému dochází buď na původní ploše dotyku obou mikronerovností, nebo pod povrchem jednoho z dvojice materiálů. Tímto mechanismem se mohou částice jednoho materiálu přenést na povrch druhého. [13]

3.1.2 Abrazivní působení

Abraze je definována jako obrušování pevného povrchu abrazivním médiem a eroze je definována jako přemísťování, resp. odnášení látek z původní hmoty povrchovou činností erozivních médií. [13]

Abraze a eroze představují mechanické opotřebení žáruvzdorných materiálů vlivem nepravidelných nárazů plynných, kapalných a pevných fází.

Z uvedených definic je zřejmý i průběh mechanického opotřebení žáruvzdorných materiálů, vlivem nepravidelných nárazů na jejich povrch v proudícím prostředí dochází k únavovému porušení povrchu vyzdívky. Ve vyzdívce vznikají nevratné plastické deformace, které se kumulují, až nastane únavové porušení materiálu. Průběh tohoto poškození je podobný jako při poškození žáruvzdorné vyzdívky tepelnou únavou. Může jít o erozi a abrazi plyny, parami, taveniny nebo tuhousázky, plynném nebo kapalném prostředí. Například při pulzním hoření paliva a následném pohybu spalín v okolí žáruvzdorného materiálu vzniká třecí opotřebení vlivem nepravidelných rázů těchto plynných médií na žáruvzdornou vyzdívku (pulzování plamene v hořácích), které způsobuje i vibrace vyzdívky.

3.1.3 Erozivní působení

Jeho podstatou je poškozování funkčních povrchů cizími částicemi nesenými proudícím médiem plynu nebo kapaliny, nebo samotným proudícím plynem, párou nebo kapalinou (taveninou).

Účinkem erozivního opotřebení nastává rýhování funkčních ploch a oddělování povrchových částíček materiálu. Pro tento druh opotřebení je typická nerovnoměrnost opotřebení funkčního povrchu.

Erozivní opotřebení unášenými tvrdými částicemi se vyskytuje v proudu kapaliny (např. písek ve vodě, tuhá vsázka v tavenině a jiné), nebo v proudu plynu (např. částice prachu, nebo kapky kondenzovaných fází ve spalínách a jiné).

V důsledku rozdílné hustoty proudícího média a jím unášených částic dochází k erozivnímu opotřebení přednostně v místech změny směru proudění.

3.1.4 Únavové působení

Vzniká únavovým procesem v povrchové vrstvě materiálu při kmitavém kontaktním namáhání dvou těles. Poškození povrchu při tomto opotřebení se projevuje oddělováním porušených povrchových vrstev a vznikem jamek na povrchu. Výskyt únavového opotřebení souvisí s kmitavým namáháním povrchu materiálu, které obvykle nastane při opakovaném nárazu dvou povrchů. Únavové opotřebení povrchu může znamenat pouze snížení funkční schopnosti, nebo vzniklá povrchová jamka vytvoří ohniště únavového lomu, který se postupně rozšíří na celý průřez.

3.1.5 Vibrační působení

Podstatou je oddělování částic a poškozování funkčního povrchu na styčných plochách dvou pevně spojených těles při jejich nepatrném kmitavém tangenciálním pohybu a při vysokém měrném tlaku. Mechanismus vibračního opotřebení není dosud zcela vysvětlen. Kromě mechanického účinku se zde ve značné míře uplatňují chemické reakce, resp. produkty těchto reakcí. Proto se tento proces nazývá styková, resp. vibrační koroze. Dochází zde ke vzniku jemných částic v mechanicko-korozním procesu vibračního opotřebení. Vibrační koroze může být i příčinou únavového lomu iniciovaného na poškozeném povrchu.

V reálných podmínkách se často jednotlivé druhy mechanického působení navzájem kombinují a modifikují podle podmínek, při kterých se proces opotřebení uskutečňuje. V procesu mechanického opotřebení se částice na rozhraní tuhá fáze – tuhá fáze:

- Přemísťují v rámci jednoho povrchu (zejména plastickou deformací)
- Přemísťují (přenášejí) na druhý povrch
- Oddělují (vytrhávají) z povrchu.

Účinkem těchto změn se zhoršuje kvalita povrchu, v důsledku čehož přestává povrch plnit svou původní funkci. [13]

3.2 Chemické působení

Při působení některých chemických kapalných činidel (např. voda, roztoky kyselin a hydroxidů) na žáruvzdorný materiál, hlavně při nízkých teplotách (do cca 300 ° C), může docházet k chemické reakci s jednotlivými pevnými fázemi za vzniku nových sloučenin. Můžeme zde zařadit, hlavně reakce s roztoky kyselin a zásad. Tyto reakce nejsou spojeny se vznikem elektrického proudu. Elektrochemická koroze se běžně u žáruvzdorných keramických materiálů nevyskytuje. V případě reakcí při vysokých teplotách dochází na povrchu pevné fáze ke kontaktu s taveninou (kapalná fáze), která může být tvořena oxidy (strusky), sulfidy, chloridy nebo roztaveným kovem. [13]

Produkty reakcí se tvoří často na styku jednotlivých prostředí a většinou dochází i k jejich rozpouštění v kapalné fázi.

Chemické působení můžeme rozdělit následující procesy:

- Hydrataci
- Reakce s roztoky kyselin a hydroxidů
- Chemická koroze taveniny

Koroze žáruvzdorných materiálů je složitý termochemický a termofyzikální proces. Probíhající termochemické reakce je možné stanovit z termodynamických kritérií rovnovážných stavů, jejich kinetiku ovlivňují různé fyzikální, navzájem se překrývající jevy. Koroznímu působení kapalin nejméně odolává skelná fáze žáruvzdorných materiálů. Otevřené póry tento proces usnadňují, protože zvětšují kontaktní povrch. [14]

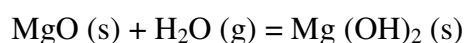
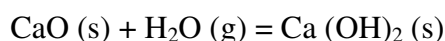
3.2.1 Hydratace

Je reakce mezi molekulami vody s molekulami nebo ionty jiných látek, přičemž se voda použije jako součást chemické struktury vytvořených hydrátů. V některých hydrátech chemická individualita vázaných molekul vody úplně zaniká a v struktuře těchto látek jejich již nelze chemicky vyjádřit. Jsou to především hydroxidy nebo kyseliny, které lze považovat za hydráty počátečních oxidů (např. $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

V jiných hydrátech zůstává chemická individualita obsažených molekul vody zachována, protože tyto molekuly jsou ve struktuře hydrátů vázány chemickými vazbami různého druhu. Mezi hydráty patří krystalohydráty a akvakomplexy. Některé látky se vylučují z vodných roztoků ve formě krystalů, které obsahují určitý počet molekul vody, připadající na

každý soubor atomů daný stechiometrickým vzorcem. Takové látky se nazývají krystalohydráty a příslušná voda se nazývá krystalová (např. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$). Krystalová voda je součástí krystalové struktury krystalohydrátů a přímo ovlivňuje jejich fyzikální, případně chemické vlastnosti. Mírou stálosti krystalohydrátů je tlak vodní páry, který je při dané teplotě v rovnováze s krystalohydrátem. Akvakomplexy jsou sloučeniny, ve kterých se voda váže koordinační vazbou a vstupuje do vnitřní koordinační sféry komplexů (např. $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$). Vznikají ve vodných roztocích solí kovů v důsledku hydratace kationtů i v krystalových strukturách krystalohydrátů.

Hydratace má podstatný vliv na mnohé vlastnosti iontů ve vodných roztocích. V případě hydratace žáruvzdorných materiálů jsou rozhodující reakce CaO , resp. MgO s vodní párou, příp. vodou podle následujících reakcí:



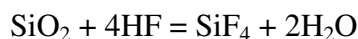
Kinetiku těchto reakcí ovlivňuje pórovitost žáruvzdorných materiálů, vlastnosti reakční atmosféry (teplota, parciální tlak vodní páry apod) a vliv přídavných látek (hlavně na snížení tepelné roztažnosti, pórovitosti a zvýšení odolnosti vůči hydrataci). Hydratované složky žáruvzdorných materiálů zvětšují svůj objem, v atakované vrstvě se mění mechanické vlastnosti vyzdívky, mění se fázové složení a struktura střepe. Při ohřevu dochází k zpětnému rozkladu hydrátů na oxidy a volnou vodu (např. hydroxid vápenatý se rozkládá při 580°C , hydroxid hořečnatý (brucit) se rozkládá v intervalu 340 až 380°C). Vznikající oxidy mají nízkou pevnost, velký reakční povrch a vysokou reaktivitu. V dehydroxydované oblasti dochází k intenzivnímu opotřebení střepe žáruvzdorného materiálu. [13]

3.2.2 Reakce s roztoky kyselin a zásad

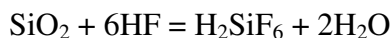
Silikátová fáze má menší odolnost vůči louhům jako vůči vodě. Reakce alkalického roztoku se silikátovou fází probíhá tak, že hydroxidové skupiny OH^- štěpí silikátové řetězce a tvoří polykřemičité kyseliny s krátkými řetězci. Dalším působením alkalického činidla vzniká kyselina křemičitá a její soli, které jsou snadno rozpustné ve vodě. Vyluhováním křemičité skelné fáze se uvolňuje krystalická fáze střepe. [13]

Koroze žáruvzdorného materiálu (skleněné fáze) kyselinou fluorovodíkovou probíhá podobným mechanismem, rychlost této reakce je ale podstatně vyšší.

Kyselina fluorovodíková silně koroduje i křemičité krystalické fáze, podle rovnice:



nebo



Působení kyseliny fluorovodíkové na křemičitý střep je velmi intenzivní. Například 38% kyselina fluorovodíková během několika hodin při pokojové teplotě zcela rozpustí porcelán. Stanoví se i rychlost koroze v_{kor} na vzorcích různých tvarů:

$$v_{kor} = \frac{d\Delta M}{d\tau}$$

kde

ΔM ... je úbytek hmotnosti vzorku vztažen na jednotku povrchu zkušebního tělesa (mg.cm^{-2}) za určitou dobu (nejčastěji 1 den),
 τ ...je čas.

Se stoupající teplotou se z pravidla rychlost koroze zvyšuje. Teplotní závislost rychlosti koroze žárovzdorného materiálu lze popsat Arrheniovou rovnicí, která v semilogaritmickém vyjádření má tvar:

$$\ln v_{kor} = \frac{a}{T} + b$$

kde:

a, b... jsou konstanty

T...termodynamická teplota, v kelvinech

Odolnost žárovzdorných materiálů vůči působení chemických činidel je možno ovlivňovat změnou chemického a fázového složení, resp. změnou mikrostruktury. Např. při zvyšování obsahu Al_2O_3 v žárovzdorném materiálu zvyšuje se jeho odolnost vůči kyselině fluorovodíkové, ale klesá jeho odolnost proti působení kyseliny sírové. [13]

3.2.3 Chemická koroze taveninou

Z kinetického hlediska lze vzájemnou reakci žáruvzdorného materiálu a taveniny posuzovat jako proces rozpouštění tuhé látky v kapalině. Hmotnostní úbytek žáruvzdorného materiálu vznikající jeho rozpouštěním v tavenině jako kritický jev definuje rychlostní konstanta a aktivační energie. Je to speciální případ kinetiky heterogenních reakcí v soustavě tuhé a kapalné látky, ve které je tuhá látka zvlhčená kapalinou a reakční produkt v kapalině je rozpustný.

Takový proces se skládá ze tří dílčích dějů:

- Transport reakčních složek k rozhraní.
- Reakce na rozhraní fází.
- Transport reakčního produktu do kapalné fáze.

Rychlost procesu určuje nejpomalejší z těchto dějů. Při rozpouštění žáruvzdorných materiálů ve viskózních taveninách bývá řídicím jevem transport hmoty, to znamená difúze. Podle toho, zda převod hmoty probíhá v nehybném nebo v proudícím prostředí, rozlišuje se molekulární a konvektivní difúze. V prvním případě jde o neustálý děj, ve druhém se po krátkém čase ustálí určitý difuzní tok.

Proudění značně ovlivňuje průběh difúze, a tím i rychlost rozpouštění tuhé látky. Kapalina proudí ve směru rovnoběžném s povrchem a molekulární difúze probíhá v kolmém směru na povrch. To ovlivní koncentrační gradient, který se v nehybném prostředí mění s časem, při proudění se ustálí rovnováha mezi konvekcí a molekulární difúzí. Korozi ovlivňují i vlastnosti žáruvzdorného materiálu. Kromě chemického a fázového složení, které ovlivňuje především na průběh chemických reakcí, jde zejména o kritéria hutnosti, které určují velikost styčné plochy pro reakci s taveninou. Kromě pórovitosti je důležitá i velikost pórů, jejich rozložení a vzájemné propojení. Větší a spojitě póry umožňují snadněji pronikání taveniny do keramického střeptu. [13][14]

4 Stanovení kyselinovzdornosti

Normové zkoušky

Normová zkouška představuje předpis, který stanovuje důležité parametry nebo vlastnosti materiálu, pracovního postupu, nebo samotného výrobku. Normy nejsou obecně závazné, smluvní strany však na ně mohou odkazovat při požadavcích na jakost výrobku.

Pro stanovení kyselinovzdornosti žáruvzdorných výrobků v současnosti platí norma ČSN EN 993-16: Stanovení odolnosti proti kyselině sírové, kde se zkouší podrcený vzorek z tvarového výrobku. Je měřen hmotnostní úbytek po vaření v kyselině sírové.

Podle ČSN ISO 10080 se výsledná hodnota zatřídí do jedné ze tří skupin:

1. skupina - ztráta hmotnosti menší nebo rovna 2%,
2. skupina - ztráta hmotnosti větší než 2% a menší nebo rovna 4%,
3. skupina - ztráta hmotnosti je mezi 4 až 7%.

Další možná metoda je popsána v normě ČSN EN 1457-1 pro zkoušení komínových vložek.

Provádí se na zkušebních tělesech o přibližných rozměrech 65x65x12mm (plocha 4100 mm²), pracuje se s kyselinou sírovou, která je ve vodní lázni zahřívána mírně vroucí vodou. Následně je zkušební těleso promýváno vroucí destilovanou vodou, až voda nevykazuje známky přítomnosti kyseliny sírové. Náročnost promývání je však velmi vysoká – obvykle je potřeba až 100 cyklů, což odpovídá 50 hodinám promývání. Vzorek jinak vykazuje hmotnostní příbytky, jelikož kyselina sírová uzavřená v pórech má vysokou objemovou hmotnost (1,610 kg.m⁻³).

Spojovacím materiálem komínových tvarovek je malta, její kyselinovzdornost se stanoví podle normy ČSN EN 13063-2, a to stejným způsobem, jako u komínkových tvarovek. Postup se liší ve tvaru zkušebního tělesa, které se nechá vytvrdit ve zkušební válečky.

Další možná metoda vychází z normy ČSN 70 0532-1 pro zkoušení křemičitého skla. Vzorek o velikosti 45x45x2 mm (plocha 30 až 40 cm²) se vystaví působení kyselině fluorovodíkové a koncentraci 6 mol/l, ve které je po dobu 3 hodin vystaven varu. Odolnost se stanoví vyjádřením obsahu oxidu sodného, ve výluhu plamenovým emisím nebo atomově absorpčním spektrofotometrem a vztahuje ke $\mu\text{m}/100\text{ cm}^2$ plochy. Výsledné hodnoty se zatřídí do tříd:

1. třída – celkový obsah oxidu sodného menší 50
2. třída - celkový obsah oxidu sodného do 150
3. třída - celkový obsah oxidu sodného nad 150

Stanovení kyselinovzdornosti vizuálně je popsáno v normě 72 5523 Stanovení kyselinovzdornosti užitkového porcelánu. Metoda spočívá v určení vlivu čtyřprocentního roztoku kyseliny octové při pokojové teplotě na dekorovaný vzorek. Kyselina octová ledová (CH_3COOH) o hustotě $1,05 \text{ g/cm}^3$ se nechá v klidu působit 24 hodin. Pokud není zřejmá žádná změna barevného odstínu a vzhledu, výrobek je považován za kyselinovzdorný.

II. Praktická část

1 Metodika prováděných prací

Praktická část je rozdělena následujícím způsobem do jednotlivých částí:

- výběr kameniv (ostřiv) používaných při výrobě žárobetonů,
- popis zkoušených ostřiv,
- popis metodiky prováděných zkoušek,
- výsledky laboratorních zkoušek a měření,
- vyhodnocení měření a diskuze výsledků.

Suroviny byly vybrány s ohledem na uvažovanou teplotu aplikace žárobetonu v oblasti tzv. středních teplot – orientačně 200-800°C. Zde již není vhodné použít běžné stavební betony, složené z běžných kameniv a pojené portlandským cementem. Běžná kameniva mají obvykle velký podíl křemene, který z důvodů krystalových modifikací ($\beta \rightarrow \alpha$ při 573°C) a s tím spojeným objemovým změnám, vedou k praskání betonu. Proto se přistupuje k náhradě kameniv za objemově stabilní a relativně žáruvzdorná. Vysoce jakostní předpalovaná kameniva mají z technologického hlediska příliš vysokou horní hranici maximální teploty použití.

Ve středních teplotách obvykle dříve dochází k degradaci pojiva, proto by bylo ekonomicky nevýhodné používat vysoce kvalitní ostřiva. [12]

Al ₂ O ₃ [%]		cena za 1tunu (EUR) rok 2010
100	Korund 0 - 1 mm	700
100	Oxid hlinitý - 30% modif. α	523
85	Bauxit	475
75	Mullit	775
60	Kyanit 100 mesh	450
60	Andalusit (Purusite 0 - 4 mm)	433
60	Jemný andalusit 0 - 0,3 mm	350
40	Šamot lehčený 0 - 40 mm	221
22	Šamot 0 - 40 mm	118

Tabulka 3. Cenové charakteristiky některých vysocehlinitých ostřiv

2 Popis zkoušených ostřiv

2.1 Křemičitá ostřiva

Křemenný písek

Je upravená přírodní surovina, která je díky vysokému obsahu SiO_2 velmi reaktivní. Díky možnosti volby vhodné granulometrie a poměrně vysoké čistotě, je používán pro velmi čisté dinasy, speciální tmely a kyselé šamoty. Naším největším výrobcem je společnost Sklopísek Střeleč, a.s. Používá se spíše v malém množství jako mullitizační přísada do matrixu vysocehlinitých materiálů.

2.2 Hlinitokřemičitá ostřiva

Lupek

Je vypálená sedimentační hornina, která vznikla usazením vrstev jílovce na dně prehistorických moří. Podstatnou část tvoří minerál kaolinit - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Ostřiva se vyrábějí pálením v pecích, kdy jíl ztrácí chemicky vázanou vodu a další spalitelné látky, nabývají tak značně vyšších mechanických pevností. Fázovým složením jsou ostřiva z lupků velice různá, záleží na mineralogickém složení suroviny, způsobu úpravy výpalu. Převážně obsahují mullit, křemen a v menší míře cristobalit. Česká produkce těchto ostřiv byla mimořádná v evropském měřítku, dnes je již na ústupu, výroba probíhá v Novém Strašecí a ve Velkých Opatovicích

Pálený kaolin

Kaolín patří do skupiny jílových minerálů, u kterých se vyskytuje chemicky vázaná strukturní voda. Povahou je měkká, bílá zemina, jejíž základní složkou je nerost kaolinit- $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Vznikl nejčastěji hydrotermálními pochody z různých hornin bohatých na živce. Ložiska jsou soustředěna do oblasti výskytu živcových hornin, ve kterých proběhla kaolinizace. Pro žárové použití je nutné kaolín vyžít, tímto výpalem si zachová bílou barvu a proběhnou mineralogické přeměny. Převážnou složkou se tak stane Mullit a skelná fáze. V České republice se velmi kvalitní kaolin nachází a těží v okolí Karlových Varů, Plzně, Kadaně a Podbořan.

2.3 Vysocehlinitá ostřiva

Tabulární Al_2O_3

Slinutý korund se vyrábí z kalcinovaného Al_2O_3 s nízkým obsahem alkálií. Tato výroba se vyznačuje peletizací drobnozrnné soustavy nebo briketací. Pelety nebo brikety se vypalují při teplotách okolo 1900°C a následně drtí, melou a čistí. Krystaly jsou destičkovitého tvaru (odtud tabulární) o velikosti okolo $50\mu\text{m}$. Další charakteristikou je díky sintrování vysoká objemová hmotnost a nízká pórovitost ($< 5\%$)

Tavený Korund

Ostřiva jsou vyráběna z bauxitu (hnědý – díky Fe_2O_3 a TiO_2) nebo z technického Al_2O_3 (bílý) v elektrických obloukových pecích. Tyto korundy mají vysokou chemickou čistotu, dobré žárové vlastnosti a v neposlední řadě velkou objemovou hmotnost. To je dělá vyhovujícím pro žárovýrobu. Hlavní nečistoty v tomto bílém korundu jsou draslík a sodík. Pro mikrostrukturu jsou typická ostrá a lomená korundová zrna.

Bauxit

Je vyráběn z horniny stejného názvu. Chemismus surového bauxitu se skládá se směsi hydroxidů hliníku: böhmitu – AlOOH , gibbsitu – $\text{Al}(\text{OH})_3$, diasporu – AlOOH . Nejčastěji je červený až červenohnědý, šedý a žlutý. Bauxitová ostřiva se vyrábějí výpalem v pecích šachtových, kruhových nebo rotačních. V současnosti jsou ostřiva převážně dovážena z Číny, kvalitnější je však bauxit z Guyany, jehož složení je na bázi gibbsitu. Chemismy jsou téměř totožné, liší se však mineralogicky v obsahu mullitu a korundu.

Mullit

Minerál patřící do skupiny hlinitokřemičitanů, krystalizuje v kosočtverečné soustavě, nejčastěji v červené nebo fialové barvě. Mullitová ostřiva jsou vyráběna z oxidických složek, z velmi čistých kaolínů a syntetického oxidu hlinitého. Metody výroby jsou dvě – elektrotavením v elektrickém oblouku nebo slinováním, odtud je identifikátor pomocí indexů E a S. Mullitová ostřiva jsou určena pro náročné aplikace, u kterých je důležitá teplotní stabilita.

Andalusit

Je kosočtverečný nerost, jehož chemismus lze vyjádřit vzorcem Al_2SiO_5 . Většinou má tmavé zbarvení šedé, červené, červenohnědé. Krystaly mívají tvar sloupcový tvar podle vertikály. Vzniká za nízkých tlaků v metamorfovaných horninách, zejména jílovců.

Ložiska jsou velmi vzácná, obvykle surovina obsahuje pouze 2-12% andalusitu, největší lokality jsou v Jihoafrické republice (52% ověřených světových zásob) a v zemích bývalého Sovětského Svazu (cca 40%). Kvůli vysoké složitosti výroby je tato surovina cenově náročná.

Andalusit patří v současné době mezi nejlepší hlinitokřemičité přírodní suroviny, lze jej uplatnit v širokém spektru aplikací. Při použití dosahujeme výborných parametrů u sledovaných vlastností: vysoká hutnost, výborná pevnost, malá hodnota tečení a únosnost v žáru.

2.4 Hořčnatá ostřiva

Olivín

Je kosočtverečný minerál patřící do silikátů, má proměnlivý podíl hořčíku a železa v závislosti na podmínkách při jeho vzniku. Chemismus je složen ze dvou složek: forsterit – $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ a fayalit – $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$. Barva je nejčastěji zelená až černozeleň. Z přírodních zdrojů olivínu se pro žáruvzdorné účely používá dunit a serpentín ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Těžená ložiska se nacházejí převážně mimo Evropu – ve Spojených státech amerických, Egyptě, Číně a Africe.

Cordierit

Je hlinitokřemičitan hořčíku a železa, teoretickým vzorcem $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$. Ostřivo se vyrábí ze směsi mastku, kaolinitu a hydroxidu hlinitého. Nejvíce se využívají pro nosiče topných drátů, k výrobě pecních pomůcek, kde je využíváno důležitých vlastností - velmi nízké teplotní roztažnosti a velké odolnosti proti náhlým změnám teplot.

2.5 Lehčená ostřiva

Lehčený šamot

Je vyráběn na slinovacím roštu z lupků, průmyslově pouze jednou firmou v Německu. Patří k nejlevnějším, avšak kvalitním, surovinám. Díky nízké objemové hmotnosti, která se

pohybuje kolem 1400 kg.m^{-3} a vysoké pórovitosti, má lehčený šamot dobré tepelně izolační vlastnosti. Dá se použít až do teploty 1400°C .

Vermikulit

Je mineralogicky trojsíťový hydratovaný laminární hořečnato-hlinito-železitý silikát ze skupiny jílových slíd. Ložiska se nachází v Rusku, Jižní Africe, Číně a Brazílii. Vyrábí se žárovým rozlískováním pod teplotou tání ($800\text{-}900^\circ\text{C}$), díky tomu má uzavřenou pórovitost. Velmi nízká objemová hmotnost ($\text{max. } 125 \text{ kg.m}^{-3}$) jej předurčuje pro aplikace při tepelně izolačních požadavcích.

Perlit

Svou podstatou je amorfnní křemičitan hlinitý sopečného původu. Obsahuje malé množství oxidu železa a titanu a vysoké množství alkálií. Tepelnou úpravou horniny expanduje 5 až 10 krát. Expandovaný perlit má výborné tepelné a zvukoizolační vlastnosti, vysokou pórovitost a nízkou objemovou hmotnost.

Báze	Obchodní název	Zastoupení oxidů [%]							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
Křemičitá	Písek ST56	99,0				0,1	0,1	0,1	0,1
Hlinitokřemičitá	Lupek A - 111	54,0	42,2	1,3	1,5	0,8	0,1	0,1	0,2
	Lupek D - 462	57,8	36,4	2,6	1,2	1,1	0,2	0,3	0,3
	Pál. kaolín	54,0	42	1,1	0,2	1,5	0,1	0,3	0,3
Vysocehlinitá	Tab. Al ₂ O ₃ alfa		99,5	0,1			0,3		
	Korund EKR-C	0,1	99,4	0,1			0,4		
	Bauxit Alfa Star	3,9	90,3	1,2	3,9	0,3		0,1	0,1
	Sintr. mullit M70B	25,0	71,0	2,2	3,0	0,1		0,2	0,1
	Andalusit D068	37,0	60,8	0,7	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1
Hořečnatá	Thermo olivine	43,5	0,3	7,7				0,4	47,0
	Cordierit C65	48,4	36,2	2,4	1,3				11,5
Lehčená	L. šamot LS37/50	54,0	38,0	4,0	1,2	0,8	0,8	0,3	0,5
	Vermiculit	38,2	7,7	8,9	0,9	4,8	0,8	4,3	23,5
	Perlit 180	68,0	14,0	2,0		4,0	4,0	2,0	2,0

Tabulka 4. Chemické složení zkoušených ostřiv

3 Metodika prováděných zkoušek

3.1 Stanovení odolnosti proti kyselině sírové

Zkouška provedena dle ČSN EN 993-16 : Zkušební metody pro žáruvzdorné výrobky tvarové hutné – Část 16: Stanovení odolnosti proti kyselině sírové

Předepsaným způsobem rozmělněný vzorek, se vystaví účinku vroucí 70% (hmotnostně) kyseliny sírové po dobu šesti hodin; zjistí se úbytek jeho hmotnosti a vyjádří se v procentech původní hmotnosti vysušeného vzorku.

Pro zkoušku je dána zrnitost 0,80 – 0,63 mm, navážka přibližně 20g s přesností 0,001g. Vzorek se přesype do kulaté baňky a přilije 200ml kyseliny sírové. Obsah baňky se uvede v topném hnízdě během asi 30 minut do varu. Mírný var se udržuje po dobu 6 hodin.

Po 1 hodinovém chladnutí se čirá kyselina nad vzorkem slijí do výlevky a vzorek se přelije 500ml destilované vody. Celý obsah baňky se spláchne do předem vysušeného a s přesností na 0,001 g zváženého porcelánového kelímku (frity) na vakuově se odfiltruje. Zbytek ve filtračním kelímku se promývá destilovanou vodou, až filtrát po přidání několika kapek chloridu barnatého zůstane čirý.

Filtrační kelímek se vzorkem se vysuší v sušárně do ustálené hmotnosti. Kelímek s obsahem se po vychladnutí zváží s přesností na 0,001 g. Pak se odečte hmotnost kelímku taky, aby se získala hmotnost zbytku m_2

Vyhodnocení výsledků – úbytek vzorku L vyjádřený v poměru k původní hmotnosti:

$$L = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \text{ [%]}$$

Kde:

m_1 ... je původní hmotnost vzorku, v gramech;

m_2 ... hmotnost zbytku v gramech. [15]



Obr. 6

Zkušební aparatura pro stanovení kyselinovzdornosti

3.2 Nasákavost

Nasákavost je schopnost materiálu přijímat kapalinu. Charakterizuje mikrostrukturu materiálu, konkrétně jeho pórovitou strukturu. Vysoká hodnota odpovídá pórovité struktuře, zatímco hutný materiál má hodnotu nízkou. Stanovuje se v procentech, jako poměr hmotnosti vody pohlčené zkušebním vzorkem ke hmotnosti vysušeného vzorku, obvykle za podmínek stanovených normou, vzorec:

$$NV = \frac{m_n - m_s}{m_s} \cdot 100 \text{ [%]}$$

Kde:

m_n ... je hmotnost vorku po zkoušce nasákavosti, v gramech;

m_s ... hmotnost vysušeného vzorku, v gramech. [16]

Při zkoušce byla nasákavost stanovena vakuovým způsobem, kdy byl vysušené a zvážené vzorky vloženy do vakuační nádoby, ze které byl následně odčerpán vzduch až po dosažení tlaku 8 mbar, který se udržoval po dobu 15 minut. Potom se do nádoby přivedla pomocí vakuační pupmy destilovaná voda tak, aby během 3 minut byly všechny vzorky touto vodou zcela překryty. Takto se vzorky ponechaly 30 minut. Dále byly vzorky otřeny hadříkem a zváženy.

Zkouška byla provedena na čtyřech ostřivech, na vzorcích před a po provedení zkoušky kyselinovzdornosti.

3.3 Zdánlivá hustota

Zdánlivá hustota udává hmotnost vysušeného vzorku na jednotku jeho objemu včetně uzavřených pórů. Pokud vzorek nemá uzavřené póry, pak se zdánlivá hustota rovná měrné hmotnosti (hustotě)

Vyjádření v procentech podle vzorce:

$$ZH = \frac{m_s}{m_s - m_{nv}} \cdot \rho_v \text{ [%]}$$

Kde:

m_s ... je hmotnost vysušeného vzorku, v gramech;

m_{nv} ...hmotnost nasáklého vzorku váženého hydrostaticky, v gramech;

ρ_v ...hustota kapaliny hydrostatického vážení, v kg.m^{-3} . [16]

3.4 Zdánlivá pórovitost

Zdánlivá pórovitost udává, jaký je poměr objemu otevřených pórů vzorku k jeho celkovému objemu včetně pórů, je přesnějším určením pórovitosti mikrostruktury, než nasákavost.

Vyjádření v procentech podle vzorce:

$$PZ = \frac{m_n - m_s}{m_n - m'_n} \cdot 100 \text{ [%]}$$

Kde:

m_n ... je hmotnost nasáklého vzorku, v gramech;

m_s ...hmotnost nasáklého vzorku váženého hydrostaticky, v gramech;

m'_n ... je hmotnost nasáklého vzorku pod vodou, v gramech;

ρ_v ...hustota kapaliny hydrostatického vážení, v kg.m^{-3} . [16]

3.5 Objemová hmotnost

Objemová hmotnost udává hmotnost objemové jednotky vysušeného vzorku včetně uzavřených a otevřených pórů. Vyjadřuje se v kg.m^{-3} , zpravidla hydrostatickým vážením.

Vzorky nasycené při zkoušce nasákavosti se potom hydrostaticky zvážily na vytárovaném závěsu.

Výpočet se provádí podle vztahu:

$$OH = \frac{m_s}{m_n - m_{nv}} \cdot \rho_v$$

Kde:

m_s ... je hmotnost vysušeného vzorku, v gramech;

m_n ... hmotnost nasáklého vzorku váženého na vzduchu, v gramech;

m_{nv} ...hmotnost nasáklého vzorku váženého hydrostaticky, v gramech;

ρ_v ...hustota kapaliny hydrostatického vážení. [16]

3.6 Stanovení mineralogického složení zkoušených ostřiv

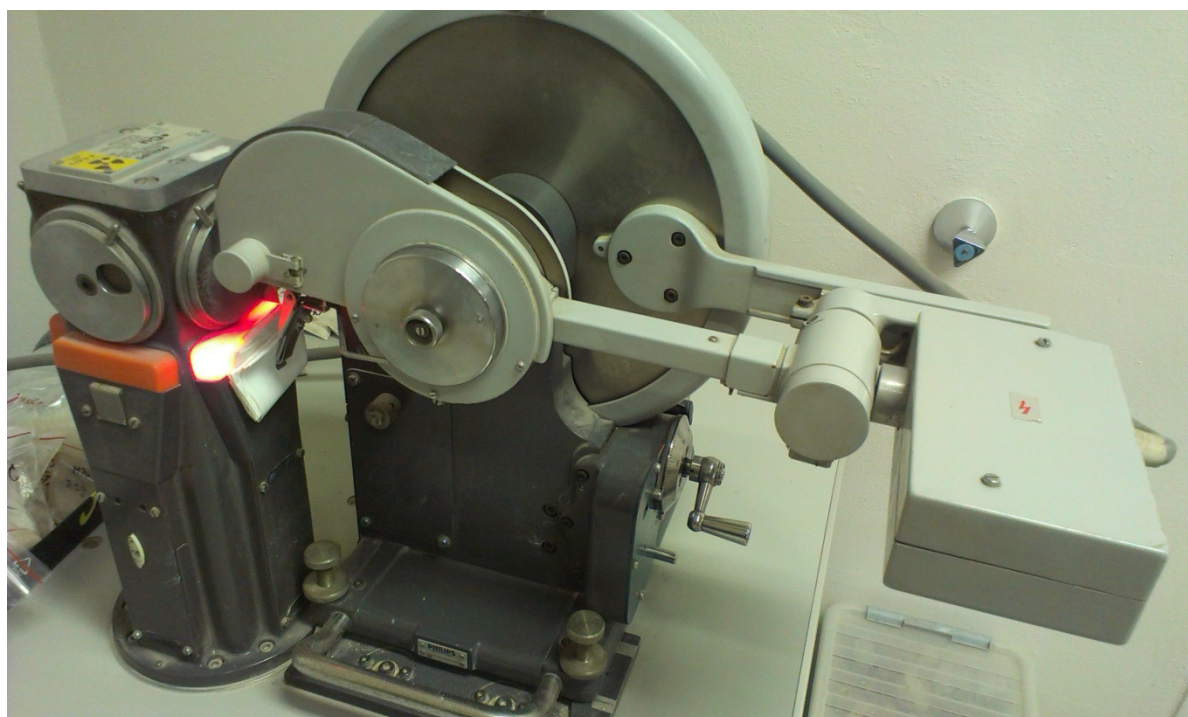
Rentgenová difrakční analýza je založena na difrakci rentgenových paprsků na krystalické mřížce vzorku, používá se pro stanovení mineralogického složení.

Rentgenogram je graf závislosti intenzity odražených paprsků RTG záření (I/I_0) na úhlu dopadu záření (úhel 2θ). Postup při vyhodnocení rentgenogramu je založen na

intuitivním porovnání tzv. peaků v rentgenogramu, což značí zvýšenou intenzitu odražených paprsků RTG záření, s tabelovanými hodnotami mezirovinných vzdáleností minerálů. [16]

Zkoušená kameniva byla pomleta v kulovém mlýnu a následně prosetá přes normové síto 0,063 mm. Nadsítné vzorku bylo znovu pomleto, až prošel všechen vzorek normovým sítem. Z podsítného byly odebrány cca 2g vzorku a ten byl umístěn do rentgenového přístroje (Obr. 6) propojeného s PC. Výstupem měření byl soubor naměřených mezimřížkových vzdáleností.

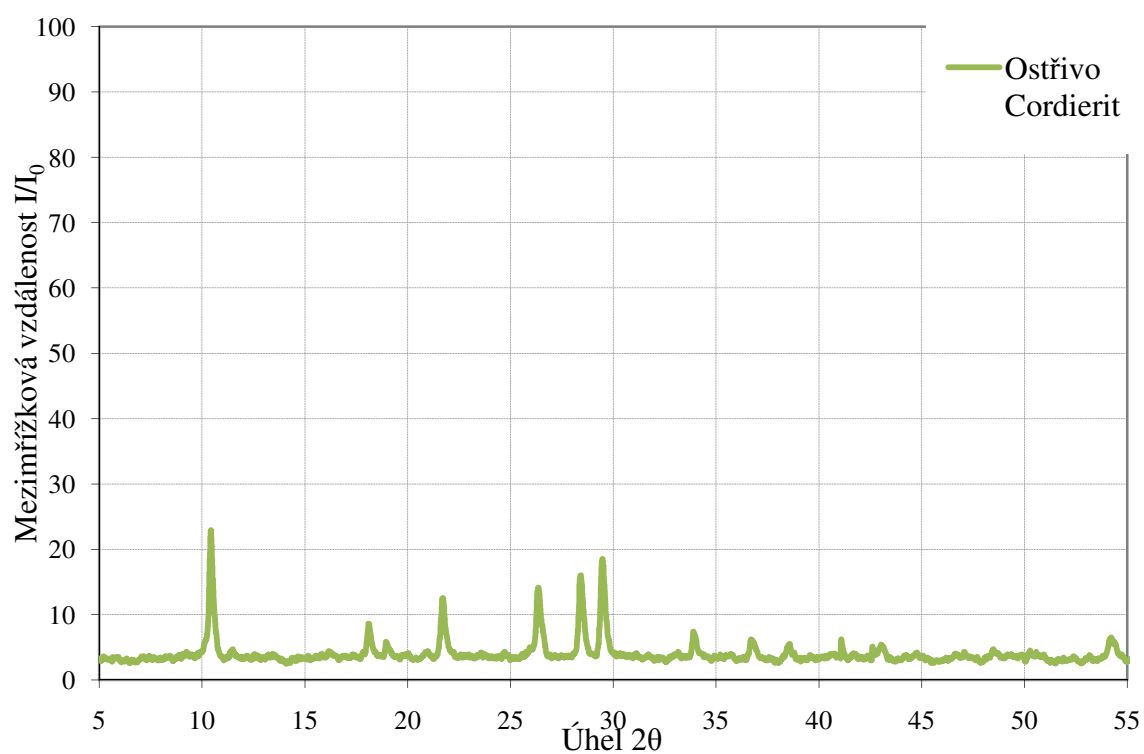
Pro vyhodnocení obsahu minerálů ve vzorcích byly sestrojeny grafy a ty porovnány s mezimřížkovými vzdálenostmi minerálů z internetových zdrojů. Příklad vyhodnocení:



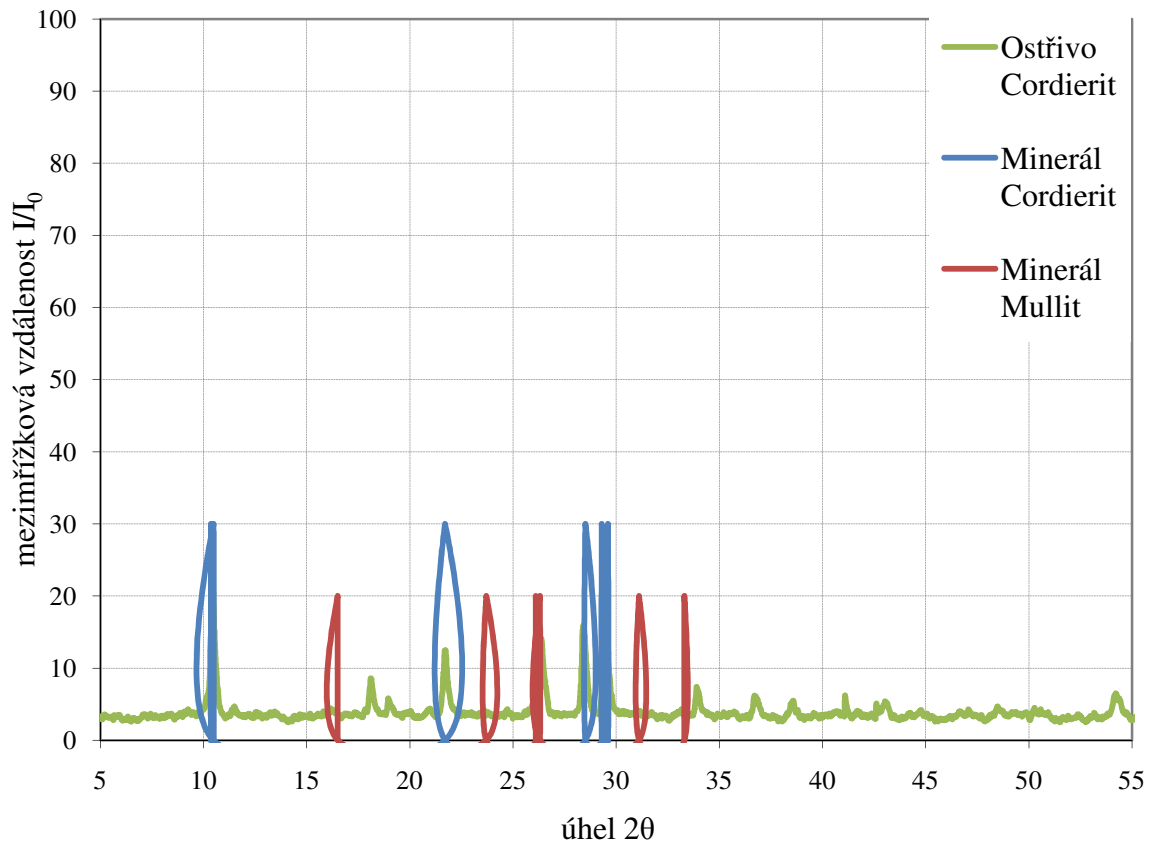
Obr. 7 RTG přístroj při provádění měření

Minerál Cordierit $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$												
úhel 2θ	10,35	10,35	10,35	10,48	10,48	10,48	21,7	21,7	21,7	26,3	26,3	26,3
intenzita	0	85	0	0	85	0	0	85	0	0	85	0
úhel 2θ	26,42	26,42	26,42	28,5	28,5	28,5	29,3	29,3	29,3	29,6	29,6	29,6
intenzita	0	85	0	0	85	0	0	85	0	0	85	0
Minerál Mullit $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$												
úhel 2θ	16,499	16,5	16,5001	23,699	23,7	23,7001	26,099	26,1	26,101	26,299	26,3	26,3001
intenzita	0	100	0	0	100	0	0	100	0	0	100	0
úhel 2θ	31,099	31,1	31,101	31,101	33,3	33,3001						
intenzita	0	100	0	0	100	0						

Tabulka 5. Mezimřížkové vzdálenosti základních minerálů [17][18]



Obr. 8 Naměřené hodnoty mezimřížkových vzdáleností ostřiva cordierit



Obr. 9 Obsah minerálů v ostřivu cordierit

4 Provedení zkoušek a měření

Naměřené a vyhodnocené hodnoty

Název kameniva	Hmotnost [g]						
	Vzorek před zk.	Frita č.1		Frita č.2		Vzorek po zk.	Ztráta [%]
		prázdná	se vzorkem	prázdná	se vzorkem		
Andalusit	20,0447	26,9996	46,4896			19,4900	2,77
Tab. Al ₂ O ₃	18,6693	31,9937	49,9852			17,9915	3,63
Bauxit	20,2330	27,0098	45,7824			18,7726	7,22
Lehč. šamot	20,3915	28,3040	50,4961			22,1921	-8,83
Vermiculit	7,5279	32,0148	33,6659	27,0145	28,9691	3,6057	52,10
Pál. kaolin	20,2875	31,9998	52,0230			20,0232	1,30
Lupek D	20,0883	27,0406	45,7474			18,7068	6,88
Korund	20,0117	31,9991	51,0416			19,0425	4,84
Mullit	20,0832	27,0111	46,3672			19,3561	3,62
Perlit	2,6846	31,9984	34,6370	27,0115	28,3378	3,9649	-47,69
Křem. písek	19,7942	27,0454	46,7596			19,7142	0,40
Cordierit	20,6415	32,0135	44,7479			12,7344	38,32
Olivín	20,0324	27,0085	31,0458			4,0373	79,85
Lupek A	20,2230	31,9987	50,7467			18,7480	7,29

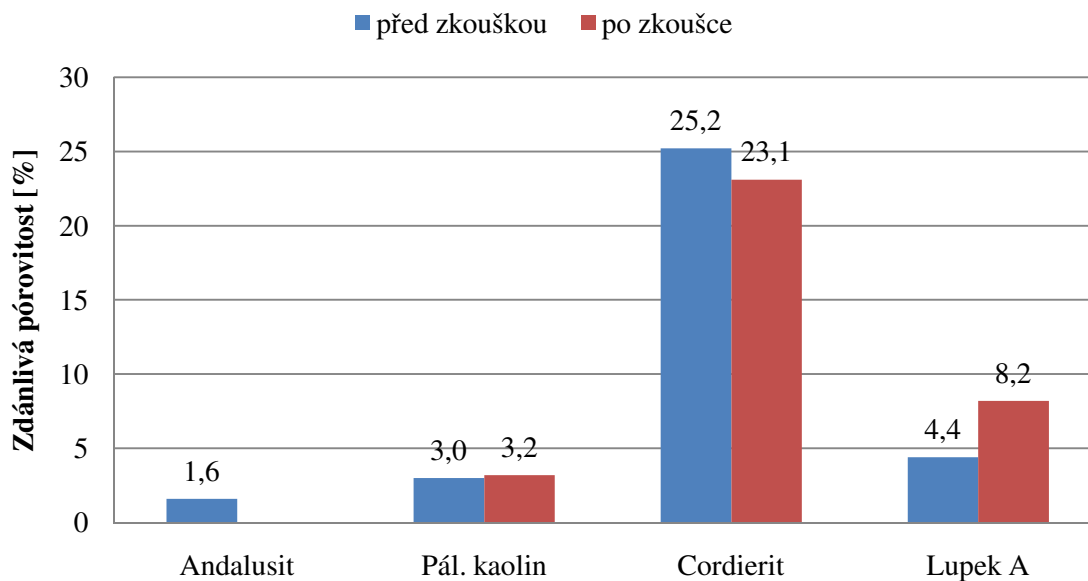
Tabulka 6. Stanovení kyselinovzdornosti

Vzorek	Vysušený [g]	Hydrostaticky zvážený [g]	Nasáklý [g]	Nasákavost [%]	Objemová hmotnost [kg.m ⁻³]	Zdánlivá pórovitost [%]	Zdánlivá hustota [kg.m ⁻³]
Andalusit	3,216	2,192	3,233	0,5	3090	1,6	3140
Pál.kaolin	2,110	1,311	2,135	1,2	2560	3,0	2640
Cordierit	2,612	1,602	2,953	13,1	1930	25,2	2590
Lupek A	1,038	0,644	1,056	1,7	2520	4,4	2630

Tabulka 7. Hutnost vybraných ostřiv před zkouškou kyselinovzdornosti.

Vzorek	Vysušený [g]	Hydrostaticky zvážený [g]	Nasáklý [g]	Nasákavost [%]	Objemová hmotnost [kg.m ⁻³]	Zdánlivá pórovitost [%]	Zdánlivá hustota [kg.m ⁻³]
Andalusit							
Pál.kaolin	0,796	0,431	0,808	1,5	2110	3,2	2180
Cordierit	0,580	0,248	0,680	17,2	1340	23,1	1750
Lupek A	0,861	0,471	0,896	4,1	2030	8,2	2210

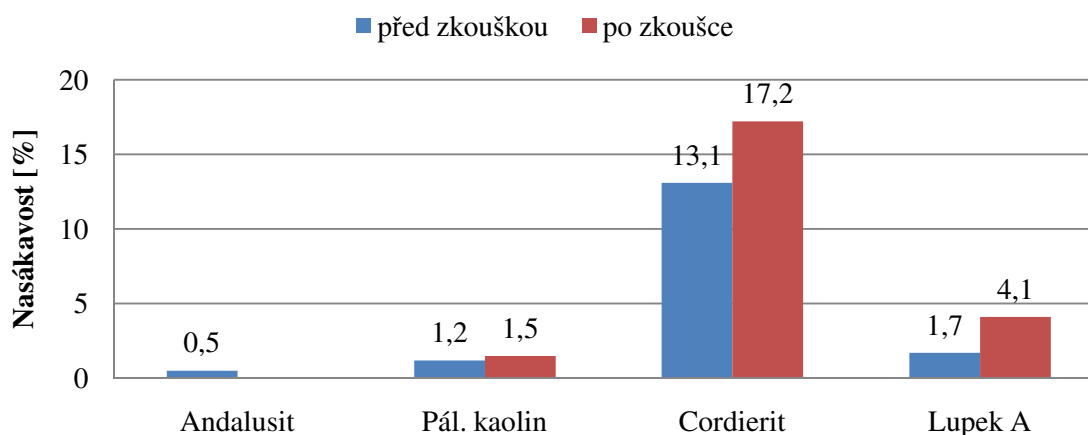
Tabulka 8. Hutnost ostřiv po zkoušce kyselinovzdornosti



Obr. 10 Zdánlivá pórovitost

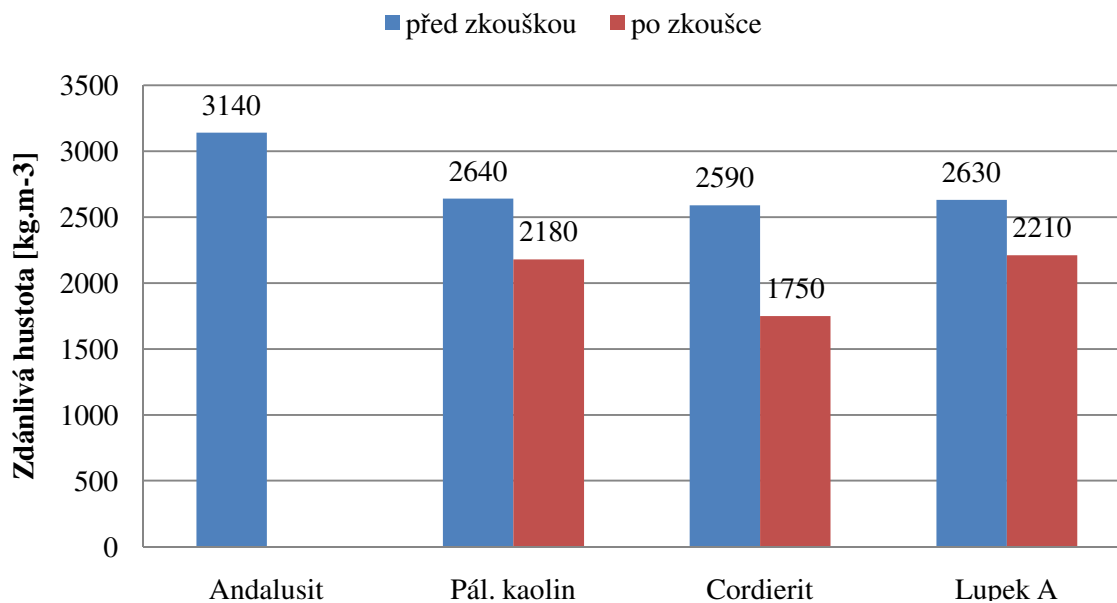
Zkouška kyselinovzdornosti měla vliv zdánlivou pórovitost ostřiv. Nejlepšího výsledku dosáhl pálený kaolín, kdy lze pozorovat pouze malý nárůst. Ostřivo cordierit vykázalo pokles nasákavosti, což lze přičíst většímu působení kyseliny, kvůli vysoké počáteční pórovitosti.

Obecně lze tedy uvést, že čím je menší počáteční pórovitost, tím je menší zvýšení pórovitosti po zkoušce. U velmi pórovitých ostřiv toto platit nemusí, zejména kvůli velkým úbytkům materiálu, kdy se póry a jejich rozložení vzorkem mohou lišit.



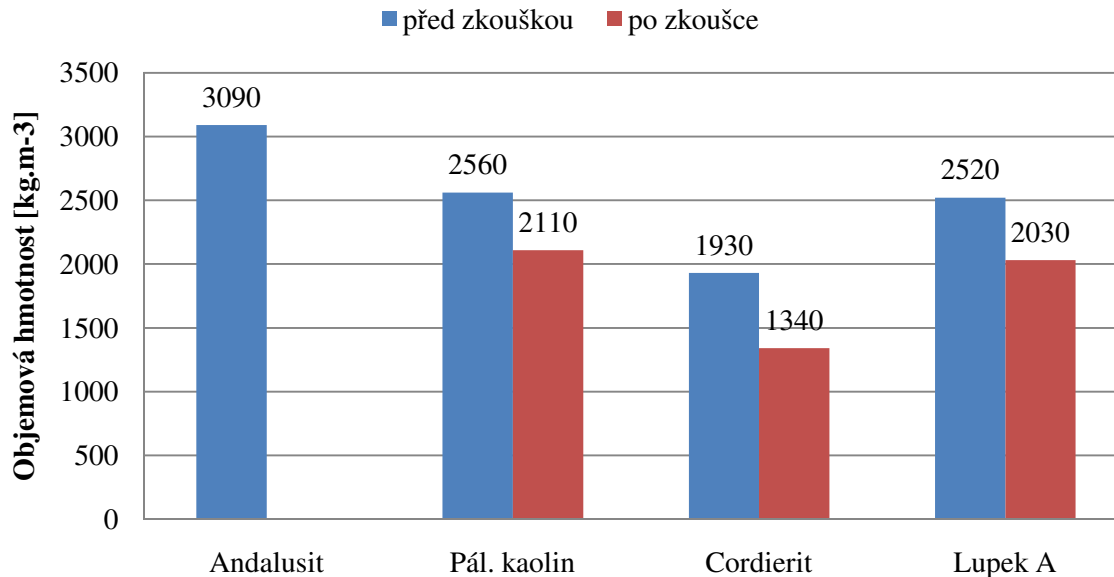
Obr. 11 Nasákavost

Nasákavost se zkoušením kyselinovzdornosti mění. Dobrých výsledků dosáhl lupek A, kdy nárůst nasákavosti byl dvojnásobný. Nejvyšší nárůst nasákavosti byl naměřen u ostřiva cordieritu, způsobený vlivem vysoké nasákavosti před zkouškou. Nejnižší hodnoty vykázal pálený kaolín, kde došlo jen k velmi malému nárůstu nasákavosti.



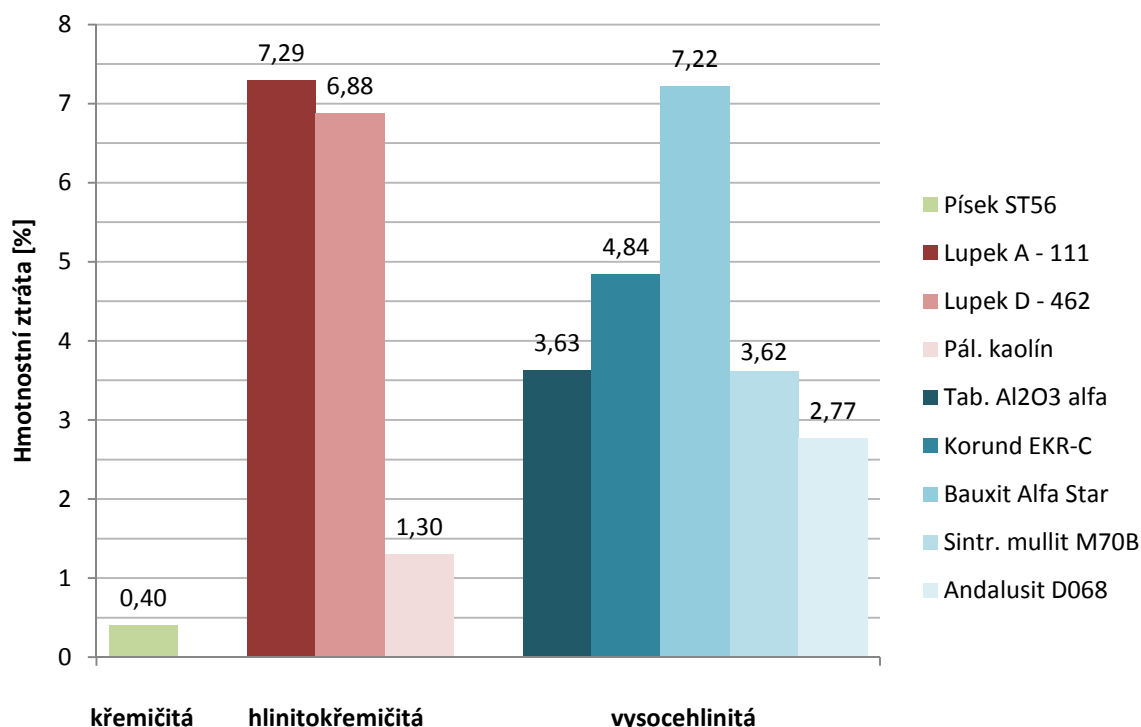
Obr. 12 Zdánlivá hustota

Na zdánlivou hustotu měla vliv změna zdánlivé pórovitosti a nasákavosti, kdy se objem ostřiva bez pórů zmenšil. Nejvíce se zmenšil u více pórovitých ostřiv – cordieritu. Nejmenší úbytek byl u lupku A – 16%, u páleného kaolinu pak 18%.



Obr. 13 Objemová hmotnost

Zkouška kyselinovzdornosti měla negativní vliv na objemovou hmotnost ostřiv, kdy úbytkem materiálu objemová hmotnost klesala. Největší pokles byl zaznamenán u ostřiva cordieritu, kdy po zkoušce již není kamenivem hutným, nýbrž lehkým. U lupku A došlo k poklesu o 20%, nejmenší pokles – 18% byl zaznamenán u páleného kaolinu.



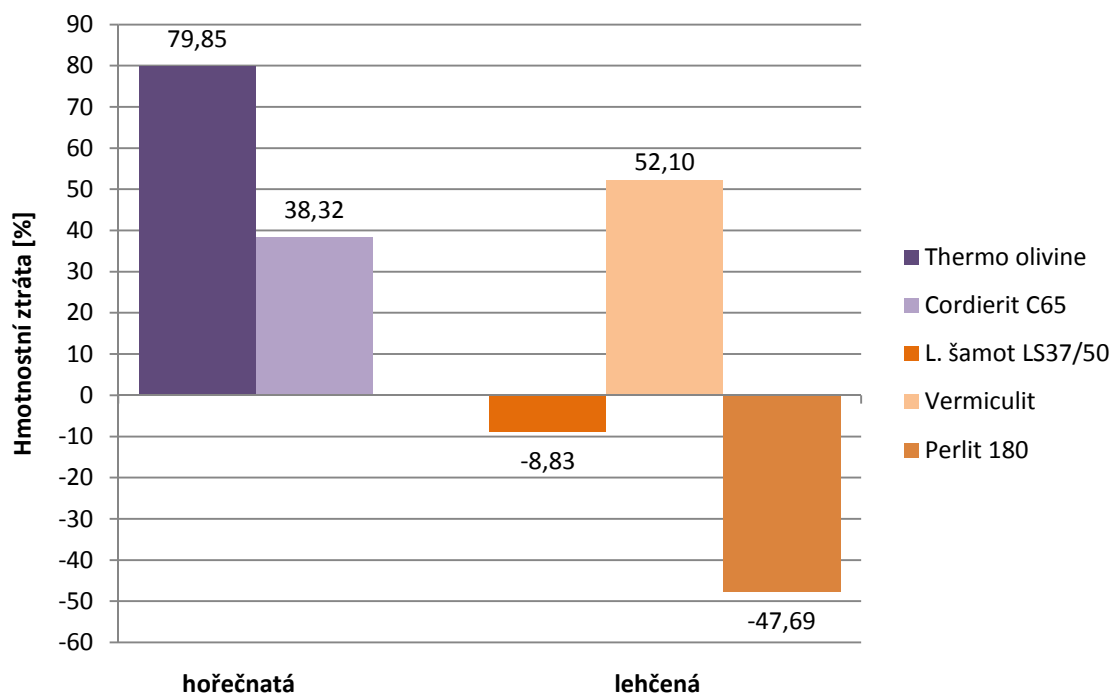
Obr. 14 Vyhodnocení kyselinovzdornosti 1. část

Pro vyhodnocení výsledků byla ostřiva rozdělena podle své podstaty – převládající chemické složky. Ostřiva byla (Obr.13) seřazena dle obsahu oxidů (Tabulka 4).

Nejlepších výsledků dosáhlo ostřivo písek ST 51. Kladným elementem je vysoký obsah SiO₂. Protože vzorek jako jediný neměl požadovanou zrnitost 0,63-0,80 mm ale zrnitost 0,20-0,50 mm, lze dobrý výsledek přisoudit i velmi malé velikosti pórů, kam se hůře dostávala kyselina.

Další vyhodnocenou skupinou jsou hlinitokřemičitá ostřiva, pro které je charakteristický měnící se obsah SiO₂ a Al₂O₃. Lupky a pálený kaolín měly podobné chemické složení, nejlépe však dopadl vzorek páleného kaolínu. Důvodem může být nižší obsah oxidů – zejména TiO₂ a také vyšší hutnost oproti lupkům.

Vysocehlinitá ostřiva mají dobré výsledky kyselinovzdornosti. Ostřivo špičkové jakosti tab. Al₂O₃ alfa vykazuje vyšší ztrátu než neupravené ostřivo andalusit D068, přitom obsah Al₂O₃ se liší o 30%. Nejvyšších ztrát dosahuje bauxit AS a to z důvodu jeho nízké čistoty. Sintrovaný mullit M70B dosahuje dobrých výsledků díky molárnímu poměru 2 SiO₂ : 3 Al₂O₃. Sintrace je úprava, při níž se působením vysoké teploty zhutňuje soustava pevných mikroskopických částec, čímž se zmenšuje pórovitost, což má kladný vliv na odolnost proti kyselinám. Z výsledků lze také usoudit, že minerál Mullit je dobře odolný kyselinám.



Obr. 15 Vyhodnocení kyselinovzdornosti 2. Část

Pro vyhodnocení výsledků byla ostřiva rozdělena podle své podstaty – převládající chemické složky. Ostřiva byla (Obr.14) seřazena dle obsahu oxidů (Tabulka 4).

Nejmarkantnější je ztráta u thermo olivinu. U Cordieritu C65 je tato ztráta menší, zřejmě také proto, že částečně obsahuje minerál Mullit. Obecně lze tedy uvést, že ostřiva s obsahem MgO jsou málo odolná proti působení kyselin, což je viditelné na fotografii vzorku po zkoušce, kde se nad vzorkem nachází suspenze oxidu hořečnatého a kyseliny:



Obr. 16 Vzorek thermo olivine po zkoušce

Samostatnou skupinou jsou lehčená ostřiva, která jsou typická vysokou pórovitostí a malou objemovou hmotností. U vzorků Perlitu 180 a lehčeného šamotu LS37/50 došlo k nárůstům hmotnosti. Roztok kyseliny sírové se uchoval v pórech, kde díky vysokému bodu varu kyseliny sírové (170°C) nešel vysušit (110 °C), svou roli zde sehrála i vysoká objemová hmotnost kyseliny sírové. Z výsledku (Tabulka 6) je viditelné, že vzorky vermiculitu a Perlitu 180 zvětšily dvojnásobně svůj objem.

5 Závěr

Teoretická část bakalářské práce se zabývala obecným popsáním druhů žárobetonů, složení žárobetonových směsí a jejich charakteristických vlastností. Dále byly popsány druhy a mechanismy koroze a popis metodiky posuzování podle platných norem.

V praktické části byly zkoušeny různé druhy ostřiv, jejich charakteristiky hutnosti. Byly také popsány jejich mineralogická složení a obecná charakteristika jejich původu.

Kyselinovzdornost se obecně u žárobetonů příliš nezkouší (zejména u netvarových), jsou však aplikace, kde při poměrně nízkých teplotách již není možné použít běžné stavební betony. Zejména jde o odtahy spalin, výdechové částí pecních zařízení, průmyslové podlahy apod., z toho vyplývají požadavky na korozní odolnost a odolnost proti abrazi. Při těchto aplikacích převažuje koroze kyselými plyny a parami a nastává zde možnost kondenzace různých sloučenin síry. Proto byly vzorky podrobeny zkoušce v roztoku kyseliny sírové.

Pro stanovení kyselinovzdornosti pouze ostřiv nejsou konkrétní normové zkoušky, použitá metodika z normy ČSN platí pro hutné žárobetonové výrobky, kdy je ve vzorku obsaženo i pojivo. Podle zatřídění dle ČSN ISO 10080 lze jako kyselinovzdorná ostřiva považovat:

1. skupina – písek ST56, pálený kaolin
2. skupina – tab. Al_2O_3 alfa, sintr. mullit M70B a andalusit D068
3. skupina – korund EKR-C

Kyselinovzdornost ostřiv je ovlivňována více faktory. Z výsledku zkoušek vyplývá, že ji negativně ovlivňuje zvýšená zdánlivá pórovitost, u které po zkoušce dochází k dalším nárůstům – materiál je degradován a snižuje se jeho účinnost proti agresivním látkám.

Dále z výsledků měření vyplývá souvislost s objemovou hmotností, kdy pozitivní vliv měly vyšší počáteční hodnoty – došlo k menším zmenšením objemových hmotností. Vliv na kyselinovzdornost má i čistota chemického složení, kdy není vhodný vysoký obsah průvodních oxidů. Materiály s vysokou chemickou čistotou jsou ale díky náročnosti úprav (slinování, méně dostupné suroviny) ekonomicky náročné.

Pro prostředí, kde působí kyseliny, nejsou vhodná hořčnatá ostřiva a ostřiva lehčená. Ostřivo by mělo mít vysokou zdánlivou hustotu, nízkou nasákavost a pórovitost. Tyto parametry markantně ovlivňují intenzitu atakování kyselinou. Chemické složení je také určující, ale z měření vyplývá, že složením velmi kvalitní suroviny, pokud mají vysokou pórovitost a nasákavost, vykazují relativně špatné hodnoty odolnosti proti kyselinám. Což je důležité při hodnocení ekonomické náročnosti při aplikaci žárobetonu.

Seznam použité literatury a zdrojů

- [1] STARONĚ, Jozef a František TOMŠŮ. *Žiaruvzdorné materiály: Výroba, vlastnosti a použitie*. Bratislava: Alfa, 1992, 399 s. ISBN 80-050-1023-0.
- [2] JERSÁK, Vladislav. *Zkoumání mechanických vlastností žárobetonů s ohledem na jejich použití pro keramické kotevní prvky*. Brno, 2007. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební.
- [3] TOMŠŮ, František a Štefan PALČO. *Žárovzdorné materiály*. Vyd. 1. Praha: ČSVTS - Silikátová společnost České republiky, 2009, 110 s. ISBN 978-80-02-02170-4.
- [4] ČSN EN 1402-1. *Žárovzdorné výrobky netvarové: Část 1: Úvodní ustanovení a klasifikace*. Plzeň: Český normalizační institut, 2004.
- [5] LACH, Vladimír. *Keramika*. 3. vyd. Brno: Nakladatelství VUT Brno, 1992, 172 s. ISBN 80-214-0332-2.
- [6] Samotekoucí žárobetony (SFC). In: *Nové skelné a keramické materiály a pokročilé postupy jejich příprav a výrob II* [online]. 2011 [cit. 20.4.2013]. Dostupné z: http://www.ceramics-silikaty.cz/lam_konference/prezentace/Kutzendorfer.pdf
- [7] JAROSLAVA, Medvecová a Mužík PETR. *Žárobetony na bázi kaolinových ostřiv*. Brno, 2003. Dostupné z: <http://www.fce.vutbr.cz/veda/dk2003texty/pdf/4-2/np/medvecova.pdf>
- [8] SCHACHT, Charles A. *Refractories handbook*. New York: Marcel Dekker, 2004, viii, 499 p. Mechanical engineering (Marcel Dekker, Inc.), 178. ISBN 08-247-5654-1.
- [9] LANG, Karel. *Žárovzdorné materiály*. Vyd. 1. Praha: ČSVTS - Silikátová společnost České republiky, 2010, 128 s. ISBN 978-80-02-02244-2.
- [10] PEŠEK, Jiří, J. FIALA, B. KORSA, L. RYBÁK, P. FAJFR a J. HAMÁČEK. Bezcementové žárobetony s vazbou sol – gel, jejich výhody a nevýhody. *Keramický zpravodaj: Referátový časopis pro silikátový průmysl*. 2008, roč. 24, č. 4. ISSN 12102520.
- [11] Stavebná chemia. *Sklá*. 2007, č. 7. Dostupné z: <http://www.kmti.szm.com/ch-p7.pdf>
- [12] KAVAN, Vojtěch a Milan HENEK. Monolitické vyzdívky pro střední teploty použití. *Silikaweb* [online]. 2012, č. 1 [cit. 2013-05-06]. Dostupné z: <http://www.silikaweb.cz/index.php/cs/aaaa-2/1-2012/26-monoliticke-vyzdivky-pro-stredni-teploty-pouziti>
- [13] PAVOL, Vadász. TECHNICKÁ UNIVERZITA V KOŠICIACH, Hutnícka fakulta. *Opotrebenie žmv v metalurgii*. Košice, 2006.

- [14] KUTZENDÖRFER, Jaroslav. *Koroze žárovzdorných materiálů*. Praha: Silikátová společnost České republiky, 1998, 34 s. ISBN 80-020-1204-6.
- [15] ČSN EN 993-16. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné - Část 16: Stanovení odolnosti proti kyselině sírové*. Plzeň: Český normalizační institut, 1996.
- [16] SOKOLÁŘ, Radomír a Lenka SMETANOVÁ. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. *Keramika - laboratoře*. Brno, 2006.
- [17] <http://webmineral.com>
- [18] <http://www.mineralienatlas.de>

Seznam obrázků a tabulek

Obr. 1	Teplotní účinnost typu vazby
Obr. 2	Označení typu žárobetonů
Obr. 3	Závislost pevnosti v ohybu různých druhů žáruvzdorných monolitů na teplotě
Obr. 4	Binární diagram $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$
Obr. 5	Základní druhy mechanického opotřebení
Obr. 6	Zkušební aparatura pro stanovení kyselinovzdornosti
Obr. 7	RTG přístroj při provádění měření
Obr. 8	Naměřené hodnoty mezimřížkových vzdáleností ostřiva cordierit
Obr. 9	Obsah minerálů v ostřivu cordierit
Obr. 10	Zdánlivá pórovitost
Obr. 11	Nasákavost
Obr. 12	Zdánlivá hustota
Obr. 13	Objemová hmotnost
Obr. 14	Vyhodnocení kyselinovzdornosti 1. část
Obr. 15	Vyhodnocení kyselinovzdornosti 2. Část
Obr. 16	Vzorek thermo olivine po zkoušce
Tabulka 1.	Teplotní rozsah působení jednotlivých druhů vazby
Tabulka 2.	Složení cementů používaných jako pojivo do žárobetonových směsí
Tabulka 3.	Cenové charakteristiky některých vysocehlinitých ostřiv
Tabulka 4.	Chemické složení zkoušených ostřiv
Tabulka 5.	Mezimřížkové vzdálenosti základních minerálů
Tabulka 6.	Stanovení kyselinovzdornosti
Tabulka 7.	Hutnost vybraných ostřiv před zkouškou kyselinovzdornosti
Tabulka 8.	Hutnost ostřiv po zkoušce kyselinovzdornosti