

**ČESKÉ VYSOKÉ  
UČENÍ TECHNICKÉ  
V PRAZE**

**FAKULTA  
STAVEBNÍ  
KATEDRA TECHNOLOGIE STAVEB**



**BAKALÁŘSKÁ  
PRÁCE**

**ŽÁRUVZDORNÉ MATERIÁLY NA BÁZI ALKALICKY  
AKTIVOVANÝCH POPÍLKŮ**

**2021**

**JAN  
MACHAČ**

**VEDOUCÍ PRÁCE:  
ING. ROSTISLAV ŠULC, PH.D.**

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

### I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: <u>Machač</u>	Jméno: <u>Jan</u>	Osobní číslo: <u>477386</u>
Zadávající katedra: <u>Katedra technologie staveb K122</u>		
Studijní program: <u>Stavební inženýrství</u>		
Studijní obor: <u>Příprava, realizace a provoz staveb</u>		

### II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce: <u>Žárovzdorné materiály na bázi alkalicky aktivovaných popílků</u>	
Název bakalářské práce anglicky: <u>Refractory materials based on alkali activated fly ash</u>	
Pokyny pro vypracování: 1. Rešerše k žárovzdorným materiálům (s důrazem na alkalicky aktivované materiály). 2. Návrh složení žárovzdorných směsí s pojivem na bázi alkalicky aktivovaných materiálů. 3. Návrh metodiky zkoušení žárovzdorných materiálů. 4. Sestavení experimentu s ohledem na alkalicky aktivátor, typ pojiva a plniva. 5. Vyhodnocení experimentu.	
Seznam doporučené literatury: 1/ Kutzendorfer J.: Koroze žárovzdorných materiálů, SiS ČR Praha 1998 2/ Kol. autorů: Žárovzdorné materiály I-IX, SiS ČR, Praha 2007-2016 3/ Kol. autorů: Laboratorní metody v oboru silikátů, SNTL Praha 1981 4/ Tomšů F. :Termomechanické vlastnosti žárovzdorných materiálů, SiS ČR, Praha 1999	
Jméno vedoucího bakalářské práce: <u>Ing. Rostislav Šulc, Ph.D.</u>	
Datum zadání bakalářské práce: <u>3.2.2021</u>	Termín odevzdání bakalářské práce: <u>16.5.2021</u> <i>Údaj uveďte v souladu s datem v časovém plánu příslušného ak. roku</i>
Podpis vedoucího práce	Podpis vedoucího katedry

### III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

*Beru na vědomí, že jsem povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je nutné uvést v bakalářské práci a při citování postupovat v souladu s metodickou příručkou ČVUT „Jak psát vysokoškolské závěrečné práce“ a metodickým pokynem ČVUT „O dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací“.*

Datum převzetí zadání

Podpis studenta(ky)

### **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem předkládanou bakalářskou práci vypracovala samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

V Praze

Dne.....

.....

Podpis

### **Poděkování**

Zde bych chtěl poděkovat především Ing. Rostislavu Šulcovi, Ph.D. za odborné vedení, dále bych rád poděkoval paní Ing. Martině Šídlové, Ph.D., Ing. Pavolovi Rakovi, Ing. Jiřímu Hamáčkovi za odborné i praktické rady a příjemné pracovní prostředí.

Nejvíce musím poděkovat své rodině za trpělivost a podporu při studiu.

# Obsah

1.	Úvod .....	10
1.1.	Cíle bakalářské práce.....	10
2.	Teoretická část .....	11
2.1.	Žárovzdorné materiály .....	11
2.1.1.	Základní pojmy .....	11
2.1.2.	Rozdělení žáruvzdorných materiálů .....	12
2.1.3.	Základní vlastnosti žáruvzdorných materiálů.....	14
2.1.4.	Mechanické vlastnosti .....	17
2.1.5.	Tepelné vlastnosti.....	18
2.1.6.	Termomechanické vlastnosti.....	19
2.1.7.	Odolnost proti korozi.....	22
2.2.	Alkalická aktivace.....	23
2.3.	Materiály pro žárovzdorné výrobky .....	24
2.3.1.	Popílky .....	24
2.3.2.	Metakaolin.....	27
2.3.3.	Vodní sklo .....	27
2.3.4.	Hydroxidy.....	27
2.3.5.	Cement .....	28
2.3.6.	Lupek .....	28
2.3.7.	Karbid křemíku (SiC) .....	29
2.3.8.	Pálený kaolin.....	29
2.3.9.	Kordierit.....	30
2.4.	Druhy žáruvzdorných výrobků a způsob aplikace .....	30

2.4.1.	Žárovbeton se středním obsahem cementu – MCC.....	32
2.4.2.	Žárovbetony s nízkým obsahem cementu – LCC.....	32
2.4.3.	Žárovbeton s velmi nízkým obsahem cementu ULCC.....	33
2.4.4.	Bezcementový žárovbeton NCC.....	33
2.5.	Druhy vazeb v žárovzdorných materiálech .....	35
2.5.1.	Keramická vazba .....	35
2.5.2.	Hydraulická vazba.....	36
2.5.3.	Anorganicko-chemická vazba .....	37
2.5.4.	Organicko-chemická vazba.....	37
3.	Praktická část .....	38
3.1.	Popis vstupních materiálů .....	38
3.1.1.	Popílek ETU 450-1.....	38
3.1.2.	Metakaolin Mefisto L05.....	39
3.1.3.	Hlinitanový cement Fondu .....	40
3.1.4.	Cement GORKAL 50 .....	40
3.1.5.	Alkalický aktivátor.....	41
3.1.6.	Hydroxidy.....	41
3.1.7.	Plastifikační přísady .....	41
3.1.8.	Plnivo .....	42
3.2.	Popis experimentu.....	43
3.2.1.	Postup přípravy vzorků.....	43
3.2.2.	Postup přípravy alkalického aktivátoru.....	45
3.2.3.	Postup přípravy kaší .....	46
3.2.4.	Postup přípravy maltových směsí.....	48
3.2.5.	Podmínky výpalu .....	51

3.3. Metodika zkoušek.....	52
3.3.1. Pevnost v tlaku za studena .....	52
3.3.2. Pevnost v ohybu za zvýšené teploty.....	53
3.3.3. Analýza vzorků pomocí XRD a XRF .....	54
4. Výsledky a diskuze.....	56
4.1. Pevnost v tlaku za studena .....	56
4.2. Pevnost v ohybu za zvýšené teploty.....	68
4.2.1. Pevnost v ohybu při teplotě 900 °C.....	68
4.2.2. Závislost průhybu vzorku na teplotě .....	69
4.3. Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	73
5. Závěr.....	81
Seznam použitých obrázků.....	82
Seznam použitých tabulek.....	82
Seznam použitých grafů .....	84
Seznam použitých rovnic.....	85
Seznam použité literatury .....	85
Seznam použitých příloh .....	92

## **Anotace**

Bakalářská práce se zaměřuje na alkalickou aktivaci vysokoteplotního popíku a metakaolinitu za účelem vytvoření žáruvzdorného materiálu a následné srovnání s hlinitanovým cementovým pojivem.

V této práci je použit elektrárenský úletový popílek z hnědého uhlí z elektrárny Tušimice a metakaolin vyráběný v Českých lupkových závodech.

Téma žáruvzdorných geopolymerních pojiv si zaslouží svoji pozornost, a to hlavně z důvodu jejich vyšší chemické odolnosti v porovnání s hlinitanovými pojivy. Tato práce se snaží poznání v tomto směru rozšířit.

**Klíčová slova:** úletový popílek, metakaolin, alkalická aktivace, žáruvzdorné materiály, geopolymery



## **Abstract**

This bachelor thesis focuses on the alkaline activation of fly ash and metakaolinite in order to produce refractory materials. Furthermore, a comparison of refractory binders prepared in this way with binders prepared from alumina cement is performed.

In this work, fly ash produced from brown coal from the Tušimice power plant and metakaolinit produced from České lupkové závody are used.

The topic of refractory geopolymer binders deserves its attention, mainly due to their higher chemical resistance compared to aluminous binders. This work tries to expand knowledge in this direction.

Keywords: fly ash, metakaolin, alkali activation, refractory materials, geopolymers

# 1. Úvod

Ve vzrůstajícím celosvětovém trendu recyklace přichází ke slovu popílek a jiné vedlejší energetické produkty. Jako odpad z elektráren spalující uhlí má svoje využití ve výrobě cementu, umělého kameniva a jiných produktů.

Úletový popílek je hojně využíván jako aditivum do betonu a cementů. Studie ukazují možnosti využití alkalicky aktivovaných popílků, a to i přes svoji technologickou i ekonomickou náročnost. Mnohé práce naznačují možné využití těchto směsí pro žáruvzdorné materiály. Proto jsem se v mé práci rozhodl toto téma prozkoumat.

Tato práce se snaží zjistit, zda mají popílků a metakaolin své místo i ve výrobě žáruvzdorných materiálů. Pomocí alkalické aktivace popílku či metakaolinu bude v této práci nahrazováno cementové pojivo. Tato práce pojednává o možnosti nahrazování cementového pojiva alkalickou aktivací popílku či metakaolinu.

## 1.1. Cíle bakalářské práce

Cílem této bakalářské práce je:

- přiblížení a rešerše žáruvzdorných materiálů s důrazem na alkalicky aktivované materiály, jako jsou popílek a metakaolin
- návrh složení a vytvoření žáruvzdorných směsí s pojivem na bázi alkalicky aktivovaných materiálů
- návrh metodiky zkoušení a hodnocení žáruvzdorných materiálů
- sestavení experimentu s ohledem na alkalický aktivátor, typ pojiva a plniva
- vyhodnocení výsledků zkoušek a jejich porovnání s referenčními zkušebními výrobky

## **2. Teoretická část**

### **2.1. Žárovzdorné materiály**

Žárovzdorný výrobek je podle mezinárodní normy ČSN ISO 836:2002 Terminologie žárovzdorných materiálů definován jako nekovový materiál, jehož chemické a fyzikální vlastnosti umožňují jeho použití při vysokých teplotách. Převážnou část žárovzdorných výrobků tvoří oxidy a jejich kombinace. Mohou být přítomny též sloučeniny s kovalentní vazbou – karbidy, nitridy. Kovové příměsi mohou tvořit pouze minoritní složku. (1) (2)

#### **2.1.1. Základní pojmy**

Nejdůležitější materiálovou vlastností žárovzdorných materiálů je vysoký bod tání. Bod tání je definován teplotou tání a tlakem tání. Teplota tání je teplota, kterou má daná pevná fáze o určitém složení, a je ve fázové rovnováze se svojí kapalinou za daného zvoleného tlaku. U tlaku tání je to obdobné. Fázová rovnováha vyjadřuje stav materiálu, kdy se nemění stav soustavy a zůstává v rovnováze, dokud se nezmění vnější podmínky. Fázový přechod nastává, když část látky přechází z jedné do druhé fáze (tání, tuhnutí, sublimace). (3) (4)

Další důležitou vlastností se ukazuje termodynamická stálost při vysokých teplotách, proto se zjišťuje například odolnost proti deformaci v žáru, či odolnost proti náhlým změnám teploty. (1)

Žárovzdornost se dle ČSN určuje na základě shody zkušebních a porovnávacích (standardních) žároměrek (tříboké jehlany daných rozměrů, ohřívané v podmínkách předepsaných normou, které se mají vlivem žáru ohnout až na podložku – žároměrná deformace) (5)

Oxidů s vysokým bodem tání je poměrně dost, z hlediska dostupnosti a průmyslové výroby má pro nás význam pouze těchto šest oxidů:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ . Kvůli toxickým vlastnostem a velkým nákladům se nám základní seznam použitelných složek snižuje na:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  a  $\text{MgO}$ . (1)

Tabulka 1 - Teploty tání oxidů

Oxid	Teplota tání °C	Oxid	Teplota tání °C
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2054	$\text{SiO}_2$	1726
$\text{CaO}$	2625	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	2265
$\text{MgO}$	2852	$\text{ZrO}_2$	2700

### 2.1.2. Rozdělení žáruvzdorných materiálů

Dělení žáruvzdorných materiálů se dá pojmout více způsoby, ale vždy sledujeme jejich chemické složení. Pro potřeby této práce si vystačíme jen s dělením na čtyři jednotlivé druhy dle norem ČSN ISO 10081-1, část:1 Hlinitokřemičité výrobky, ČSN EN ISO 10081-2, část 2: Zásadité výrobky obsahující méně než 7 % zbytkového uhlíku, ČSN EN ISO 10081-3, část 3: Zásadité výrobky obsahující 7 % až 50 % zbytkového uhlíku, ČSN EN 12475-4, část 4: Zvláštní výrobky.

A. Hlinitokřemičité výrobky – složky oxid hlinitý, oxid křemičitý, dále se dělí na klasifikační skupiny dle podílu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebo  $\text{SiO}_2$  a druhu vazby se základní surovinou. (6)

- a. Vysocehlinité HA
- b. Šamotové FC
- c. Kysele šamotové LF
- d. Křemičité SS
- e. Dinasové SL

B. Zásadité výrobky obsahující méně než 7 % zbytkového uhlíku – hlavní složky oxid hořečnatý, oxid vápenatý, oxid chromitý, dělení dle obsahu MgO, CaO nebo Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (7)

- a. Magneziové M
- b. Magnezio-vápenné ML
- c. Magnezio-dolomiové MD
- d. Dolomiové D
- e. Vápenné L
- f. Magnezio-spinelové MSp
- g. Forstertové F
- h. Magnezio-chromité MCr
- i. Chromité Cr
- j. Magnezio-zirkoničité MZ
- k. Magnezio-zirkoničito-křemičité MZS

C. Zásadité výrobky obsahující od 7% do 30 % zbytkového uhlíku – hlavní složky oxid hořečnatý, uhlík, oxid vápenatý dále se dělí dle obsahu MgO, C, CaO. (8)

- a. Magnezio-uhlíkové MC
- b. Magnezio-dolomio-uhlíkové MDC
- c. Dolomio-uhlíkové DC

D. Zvláštní výrobky – báze, které používají speciální oxidy a materiálové kombinace oxidické i neoxidické složky. (9)

- a. Z oxidu hlinitého a chromitého ACr
- b. Z oxidu chromitého Cr
- c. Hlinito-chromito-zirkoničito křemičité ACrZS
- d. Zirkoničité Z
- e. Zirkoničito-křemičité ZS
- f. Hlinito-zirkoničito-křemičité AZS
- g. Hlinito-uhlíkové AC

- h. Hlinito-siliciumkarbido-uhlíkové ASC
- i. Siliciumkarbidové SiC
- j. Uhlíkové C

Ostatní způsoby dělení žárovzdorných výrobků (1)

- a. Hutné výrobky
- b. Izolační výrobky
- c. Tvarové výrobky
- d. Netvarové materiály

### **2.1.3. Základní vlastnosti žárovzdorných materiálů**

Dvě základní kritéria pro hodnocení vlastností žárovzdorných materiálů jsou kontrola výrobního procesu a jakosti výrobků a určení vlastností nezbytných z hlediska použití.

#### **A. Kontrola výrobního procesu a jakosti výrobků**

Dodržování technologických podmínek a norem. Týká se povinnosti výrobce kontrolovat vstupní suroviny, kontrola uprostřed výroby a konečná výstupní kontrola hotových výrobků. Kontroly by měly probíhat souběžně s normovými předpisy a metodami. Pozorujeme základní vlastnosti, ty které formují nezávadněji jakost výsledného výrobku. Mezi ty nejdůležitější patří: kritéria hutnosti, chemické složení, mechanické a některé tepelné a termomechanické vlastnosti.

(1)

#### **B. Určení vlastností nezbytných z hlediska použití**

Zde stanovujeme materiálové vlastnosti, kvůli kterým dokážeme správně řešit žárovzdorné vyzdívky v jednotlivých tepelných agregátech pro určité režimy zahřívání a ochlazování, a zároveň nám umožňují tepelně technické výpočty. Pro daný cíl je potřeba určit jiné vlastnosti – například tepelnou vodivost, teplotní roztažnost, modul pružnosti a další tepelné a termomechanické vlastnosti. Užité

hodnota žárovzdorných materiálů je komplex vlastností a jako celek se musí posuzovat pro určité použití. (1)

## **Kritéria hutnosti**

Žárovzdorný materiál se dá rozdělit do dvou fází, první pevná fáze krystalická nebo skelná, většinou kombinace, a fáze plynná, která se nachází v pórech. Kritéria hutnosti sjednocují sledování a výpočet vlastností těchto dvou fází. (1)

## **Hutnost**

Procentuální vyjádření z celkového objemu vyplněné tuhou fází, dá se též vyjádřit jako podíl objemové hmotnosti a hustoty. Procento plynné fáze má přímý vliv na vlastnosti celého materiálu. Zvětšuje plochu pevné fáze, snižuje hmotnost výrobku a mění tepelné vlastnosti, či odolnost proti chemickému působení okolí. Technologický postup při výrobě produktu má dopad na množství a tvar pórů (plynné fáze). (1)

Hodnocení kritérií hutnosti se soustředí na tři vlastnosti:

- a. Množství pórů
- b. Velikost pórů
- c. Spojitost pórů

## **Množství pórů**

Ovlivňující kritéria:

- a. Objemová hmotnost – poměr hmotnosti vysušeného pórovitého tělesa k celkovému objemu, kg/m<sup>3</sup>. Stanovením objemové hmotnosti se zabývá norma ČSN EN 993-1: Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné. Část 1: Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a skutečné pórovitosti a ČSN EN 1094-4, Část 4: Stanovení objemové hmotnosti a skutečné pórovitosti. (10) (11)
- b. Zdánlivá pórovitost – poměr objemu všech otevřených pórů pórovitého tělesa k jeho celkovému objemu, vyjádřený v procentech celkového objemu, do nichž při zkoušce vnikne sytící kapalina. Norma ČSN EN 993-1. (10)

- c. Skutečná pórovitost – poměr objemu všech otevřených a uzavřených pórů k jeho celkovému objemu, vyjádřena v procentech celkového objemu. Norma ČSN EN 993-1. (10)
- d. Hustota – poměr vysušeného tělesa k jeho skutečnému objemu (bez pórů). Norma ČSN EN 993-2. Část 2: Stanovení hustoty. (12)
- e. Nasákavost – poměr hmotnosti vody nasáklé vzorkem k hmotnosti vzorku, vyjádřený v procentech hmotnosti vysušeného vzorku. Provádí se dle normy ČSN EN ISO 10545-3. (13)

### **Velikost pórů**

Na proces koroze a odolnost proti náhlým změnám teploty žáruvzdorných materiálů má velký dopad velikost pórů. V současné době používáme dvě nenormované metody – rtuťovou a vodní. (1)

Rtuťová metoda je založena na vlastnosti rtuti a na tom, že nesmáčí povrch většiny tuhých látek a vniká do pórů jen pod účinkem tlaku. Díky vztahu aplikovaného tlaku a poloměru pórů jsme schopni vypočítat poloměr pórů. Norma ČSN EN 993-17, Část 17: Stanovení objemové hmotnosti zrněných materiálů rtuťovou metodou. (14)

Vodní metoda využívá kapilární zákon, který udává, při jakém tlaku se uvolňuje voda z určité velikých pórů ve vakuu vodou nasyceného tělesa. Při zvyšování tlaku se voda uvolňuje z čím dál tím menších pórů, velikost se následně určí ze vztahu působícího tlaku a množství procházejícího vzduchu. Norma ČSN EN 993-18, Část 18: Stanovení objemové hmotnosti zrněných materiálů vodní vakuovou metodou. (15)

### **Spojitosť pórů**

Tato zkouška nám doplňuje informace o množství pórů, to je důležité při posuzování žáruvzdorných staviv vystavených korozivnímu působení tavenin či hodnocení prodyšných tvarovek. Používáme při ní vlastnost materiálu propouštět plyn při rozdílu tlaku. Norma ČSN EN 993-4, Část 4: Stanovení propustnosti pro plyny. (16) (1)



## 2.1.4. Mechanické vlastnosti

Tyto vlastnosti se pozorují při teplotě okolí (cca 20 °C) a vyplývají ze vztahu napětí a deformace, to znamená pevnost a pružnost.

### Pevnost

Co se týče žáruvzdorných výrobků jsou nejčastějšími zkouškami pevnost v tlaku za studena a ohybové zkoušky na stanovení pevnosti. Z těchto výsledků se dají usoudit další vlastnosti výrobku například otěruvzdornost. (1)

### Stanovení pevnosti v tlaku za studena

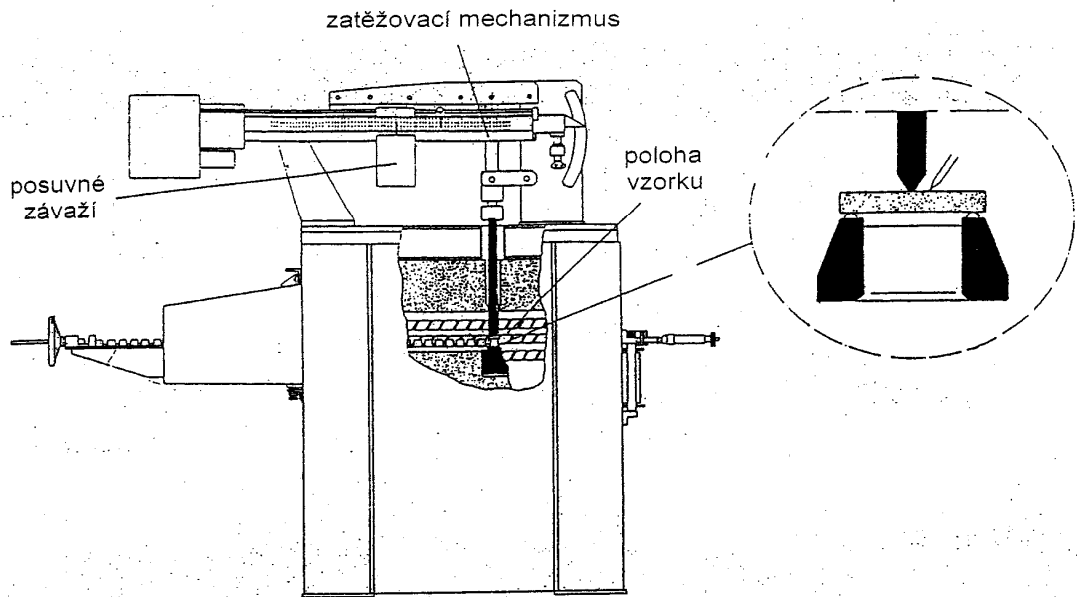
Při jasně definovaných podmínkách se zkušební těleso daného žáruvzdorného výrobku o rozměrech válce průměru 50 mm a výšce 50 mm (rozměry se dají upravovat, nedoporučuje se porovnávat pevnosti různých rozměrů) nechá plynule zatížit mechanickým nebo hydraulickým zkušebním lisem. Po porušení vzorku, kdy již není možné zvětšovat napětí, zaznamenáme zatížení. Norma ČSN EN 993-5. (17)

### Stanovení pevnosti v ohybu při teplotě okolí

Při této zkoušce zkusíme pevnost v ohybu žáruvzdorných výrobků tvarových hutných při pokojové teplotě a konstantní rychlosti zatěžování.

Pro tuto zkoušku je důležité, aby zkoušený trámeček vykazoval lineární (Hookův) průběh napětí a deformace. Míra pevnosti se vypočítá za předpokladu, že zkoušený výrobek vykazuje vlastnosti, jako je pružnost, homogenita a izotropie. Kvůli křehkosti, která se vyskytuje u žáruvzdorných materiálů, můžeme pozorovat značný rozptyl výsledků této zkoušky. Z tohoto důvodu je interpretace výsledků mnohdy složitá. Pro zmenšení chyb jsou používány statistické nástroje.

Podobně, jako u stanovení pevnosti v tlaku, používáme zkušební lis schopný rovnoměrně zvyšovat tlak na zkušební těleso a zaznamenat maximální zatížení. Zde tlačíme na prostředek trámečku, který je podepřen na dvou podpěrách v normou určené vzdálenosti. Vzniká tzv. trojbodý ohyb. Postup zkoušky je obdobný jako u stanovení pevnosti v tlaku. Norma ČSN EN 993-6. (18)



Obrázek 1 - Schéma zařízení na stanovení pevnosti v ohybu při zvýšených teplotách (1)

## 2.1.5. Tepelné vlastnosti

### Žárovzdornost

Stavením žárovzdornosti se zabývá normová zkouška ČSN EN 993-12, principem je žároměrná shoda zkušební a referenční žároměrky se známou žárovzdorností. Zkušební a referenční žároměrky se lineárně zahřívají v peci definované normou do doby, než se vrchol testovaných těles dotkne podložky. Optickým pyrometrem nebo termočlánkem odečteme teplotu. Z referenční žároměrky, která se deformovala co nejvíce, stejně jako náš zkušební vzorek, odečteme žárovzdornost. (19)

### **Rozměrové změny při zahřívání**

*Vratné (určujeme pomocí teplotní roztažnosti) a nevratné (při slinování – fázové přeměny, stanovují se trvalé změny v žáru, posuzujeme podle nich např. tvarovou stálost).*

### ***Tepelná vodivost***

*Množství tepla procházejícího žárovzdorným materiálem za jednotku času dělené jednotkovým průřezem a jednotkovým teplotním gradientem ve směru proudění tepla.*

### ***Měrná tepelná kapacita***

*Potřebná pro výpočet akumulovaného tepla, určuje se pro jednotlivé fáze materiálu kalorimetrickými metodami.*

### ***Teplotní vodivost***

*Tepelná vodivost žárovzdorného materiálu dělená jeho tepelnou kapacitou vztáženou na jednotku objemu. (20) (5)*

Tyto definice najdeme v normě ČSN ISO 836. (2)

## **2.1.6. Termomechanické vlastnosti**

Většina žárovzdorných materiálů se za vyšších teplot přestává chovat podle Hookova zákona, kde chování těles můžeme popsat jako lineární vratný vztah mezi napětím a deformací, ale jako nenávratné (nepružné) deformace závislé na čase. Musíme zde tedy zkoumat čtyři základní veličiny, a to napětí, deformace, čas a teplotu. (21)

Ze zmíněných čtyřech měřených veličin jsme schopni vytvořit širokou škálu zkoušek. Stačí vybrat jednu veličinu, kterou zavedeme jako konstantní, a měřit ostatní.

Zkoušky, které popisují termomechanické vlastnosti, můžeme roztřídit do třech kategorií.

- A. Normalizované metody stanovení termomechanických vlastností
  - a. Tlakové zkoušky

Pro tlakové namáhání mám definované dvě normové zkoušky, únosnost v žáru a tečení v tlaku. Touto zkouškou se zabývá norma ČSN EN ISO 1893.

Únosnost v žáru se většinou provádí na válcovitém zkušebním tělese (tvar a rozměry těles se dají měnit). Oproti normální tlakové zkoušce zde máme těleso zatíženo konstantní tlakovou silou, ale teplotu tělesa lineárně zvyšujeme. Teplotu zvyšujeme do předepsané deformace nebo porušení. Deformace zapisujeme v závislosti na vzrůstající teplotě. Únosnost v žáru se používá pro zjištění jakosti, okrajově pro odhad použitelnosti při vysokých teplotách. Nelze ji obecně použít pro hodnocení maximální teploty použitelnosti výrobku.

Zkouška tečení v tlaku má oproti únosnosti v žáru nejen konstantní tlakové namáhání, ale i konstantní teplotu. Po nárůstu teploty na předepsanou hodnotu. Těleso necháváme obvykle 25 hodin ohřáté a zatížené. Deformace se vyhodnocuje jako procento při konstantní teplotě v závislosti na čase. Tuto zkoušku popisuje norma ČSN EN 993-9. Tato zkouška popisuje lépe stabilitu žáruvzdorného zdiva ve vysokoteplotních agregátech. (22) (23)

Obě zkoušky využívají stejné přístroje, elektrickou trubkovou pec s regulací růstu teploty a zatížení. Výsledky zkoušek se dají kombinovat do jednoho grafu. (1)

b. Ohybové zkoušky

**c. Odolnost proti náhlým změnám teplot**

Informace o této zkoušce najdeme v normě ČSN EN 993-11 část 11. Díky zvýšení či snížení teploty výrobku vzniká v jeho vnitřní struktuře napětí kvůli teplotní roztažnosti. Vnitřní struktura může být v důsledku těchto napětí porušena a přímo ovlivní celkové vlastnosti výrobku.

Zkoušku provádíme na zkušební hranolu předepsaných rozměrů. Výrobek zahřejeme obvykle na 950 °C, poté prudce zchladíme a podrobíme trojbodové ohybové zkoušce viz. stanovení pevnosti v ohybu při pokojové teplotě.

Metoda bohužel nedokáže dost přesně simulovat podmínky, kterým bude výrobek vystaven v reálném provozu, proto je obtížné odhadovat chování těchto materiálů. (24)

B. Nestandardní metody stanovení termomechanických vlastností

a. Nestandardní zkoušky při tlakovém namáhání – DIN 51064

b. Nestandardní ohybové zkoušky

c. Torzní zkoušky

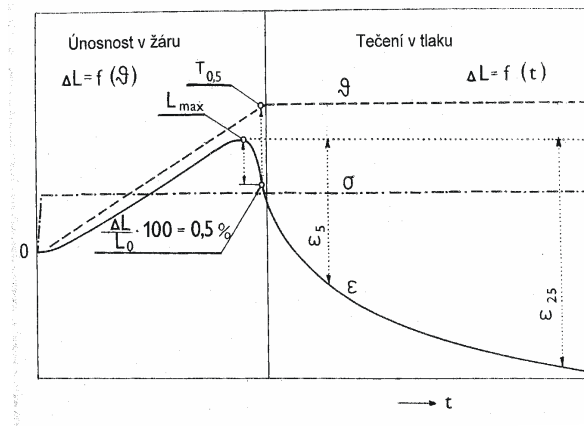
d. Tahové zkoušky

e. Nestandardní metody stanovení odolnosti proti náhlým změnám teplot

C. Termomechanické vlastnosti vybraných druhů žárovzdorných materiálů

a. Únosnost v žáru a tečení v tlaku – EN 993-9 (23)

Únosnost v žáru je konvenční zkouška, při níž se měří deformace žárovzdorného výrobku vystaveného konstantnímu tlakovému zatížení při stoupající teplotě. Zkouška se provádí tak, že válcovité zkušební těleso ( $\phi = 50$  mm,  $v = 50$  mm a otvorem v ose  $x = 12-13$  mm) se zatíží konstantním tlakem (hutné tvarové výrobky 0,2 N.mm<sup>-2</sup>, izolační výrobky 0,05 N.mm<sup>-2</sup>) a zahřívá se předepsanou rychlostí (4,5 - 5,5°C/min) až do předepsané deformace nebo porušení. Zaznamenává se deformace v závislosti na zvyšující se teplotě a určí se teploty odpovídající předepsaným deformacím. Stanovují se deformace 0,5 %, 1 %, 2 % a 5 % počáteční výšky zkušební tělesa a tomu odpovídající teploty se označují T0,5, T1, T2 a T5, viz obr. 2



Obrázek 2 - Program a vyhodnocení výsledků měření únosnosti v žáru a tečení v tlaku,  $\Delta L$  – délkové změny,  $\vartheta$  - teplota,  $t$  – čas,  $\sigma$  - napětí,  $\varepsilon$  - deformace (1)

## b. Pevnost v ohybu při zvýšených teplotách

Tato metoda je velmi oblíbená pro svoji jednoduchost a snadnou reprodukci a je definována v normě ČSN EN 993-7. Slouží k vývoji nových druhů žáruvzdorných výrobků a operativní kontrole výroby. Používáme ji nejčastěji pro zkoušení žáromonolitů a vysoce jakostních pálených výrobků. Zkouší se v různých teplotních rozmezech od pokojové teploty až po klasifikační teploty. Nejčastěji však při středních teplotách, kdy se trhají nízkoteplotní vazby (hydraulická, chemická, organická), ale ještě nejsou vytvořeny vazby keramické. Žáruvzdorné výrobky mají obvykle maximální pevnost v ohybu v rozmezí 900° až 1100°C. Při vyšších teplotách pevnost klesá kvůli tvorbě tekuté fáze, proto se vysoce kvalitní výrobky zkoušejí nejčastěji při 1500 °C. (21)

## c. Modul pružnosti při zvýšených teplotách

### 2.1.7. Odolnost proti korozi

Korozi, u žáruvzdorných materiálů, říkáme jejich narušení chemickým, fyzikálně chemickým nebo fyzikálním působením prostředí obklopující materiál a

týkají se ho tyto normy ČSN P CEN/TS 15418, ČSN EN ISO 12676. Největší podíl na porušení mají kapaliny, menší podíl plyny, avšak setkáme se i s reaktivním působením pevných látek. V oblasti žárovzdorné keramiky pozorujeme nejčastěji korozi taveninou při vysokých teplotách. Kinetiku chemické reakce neboli rychlost chemických reakcí, lze posuzovat jako rozpouštění pevné fáze v kapalině. Dělíme základní typy koroze na hladinovou, důlkovou a pod hladinovou. Korozi můžou zejména ovlivnit vlastnosti daného žárovzdorného materiálu, kromě chemického složení a fáze je to hlavně kritérium hutnosti, které nám říká velikost styčné plochy pro reakci s taveninou. Velikost a množství pórů umožňuje lepší a rychlejší protékání taveniny, což není žádoucí.

Nejjednodušší metodou stanovení odolnosti žárovzdorných materiálů se jeví kelímková metoda. Vyhlobením otvoru do výrobku a zaplněním určitým množstvím korozní látky získáme zkušební situaci. Zahříváme na dohodnutou teplotu, kdy se taví korozní látka, a teplotu držíme po určitou dobu. Po ochladnutí se těleso uprostřed rozřízne a změří se pokles hladiny a penetrace. Je to statická porovnávací zkouška bez vlivu konvekce, což je proces, při kterém se korozní látka postupně nasycuje produkty reakce se žárovzdorným materiálem.

Dalšími zkušebními procesy jsou korozní zkouška ponořováním trámce, korozní zkouška v rotující peci, která se více blíží provozní podmínkám a korozní zkouška v indukční peci, ta je vhodná pro sledování koroze metalurgickou struskou.  
(21) (1) (25)

## 2.2. Alkalická aktivace

Alkalická aktivace neboli gepolymerace je anorganická polykondenzace. Hlavními stavebními prvky jsou křemičitanové a hlinitanové ionty, při polykondenzaci vzájemně reagují a tvoří kruhové a řetězové molekuly. V závislosti na počtu Si a Al iontů mezi sebou se vytvářejí tyto základní prvky:

- Poly(sialát) Si : Al = 1 (-Si-O-Si-O-)
- Poly(sialát-siloxo) Si : Al = 2 (-Si-O-Al-O-Si-O-)
- Poly(sialát-disiloxo) Si : Al = 3 (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)

Tyto produkty vznikají při husté suspenzi  $W < 1$  (hustá suspenze, kaše) a nazývají se amorfními produkty.

Produkty zředěné suspenze  $w > 1-10$  nesou název krystalické zeolity (26) (27)

### **Vhodné suroviny pro alkalickou aktivaci**

Pro surovinu určenou k výrobě alkalicky aktivovaného materiálu je důležité dodržet předpoklad obsahu Si a Al, díky tomuto předpokladu je možné využít širokou škálu základních surovin. Tyto suroviny mohou pocházet z přírody nebo být uměle vytvořené člověkem. Jako hlavní bych jmenoval jíly, metakaoliny, kaoliny, vysokopecní strusky, elektrárenské popílký z vysokoteplotního spalování uhlí, fluidní popílký, popílký ze spoluspalování biomasy nebo přírodní pucolány. Avšak nejvíce výhodné jsou strusky, odpady z keramického průmyslu a popílek. (27) (28)

### **Alkalicky aktivovaný popílek**

Alkalicky aktivovaný popílek je popílek smíchaný s aktivátorem. Jako aktivátor lze použít roztoky Na, KOH, Na, vodní skla. Pro větší množství Ca iontů přidáváme hydraulicky aktivní látky (struska, slínek). Můžeme zde očekávat pevnosti v tlaku cca 20–60 Mpa. Využití najdeme u materiálů, které vyžadují vysokou tepelnou odolnost. (27)

## **2.3. Materiály pro žárovzdorné výrobky**

### **2.3.1. Popílký**

#### **Charakterizace popílký**

Spalováním uhlí (v ČR většinou hnědé) v tepelných elektrárnách nebo teplárnách vzniká několik odpadních materiálů. Jedním z nich jsou právě popílký, vzniká zde také kotelní popel, struska a energosádrovec. Z celkového množství odpadních látek vytvořených po spalování zabírají popílký 75-85 %. Popílek je zachycen na elektrostatických odlučovačích, které zachytí 85–99 % nespalitelných složek. Vlastnosti popílký se liší dle druhu těžby uhlí, užitého typu uhlí a následného způsobu spalování. (29)



## Popílky z vysokoteplotního spalování

Při spalování materiálů za teplot v rozmezí 1200-1600 °C, jako jsou například antracit nebo hnědé či černé uhlí, vzniká úletový popílek, zachytávaný na elektrostatických a mechanických filtrech. Vzniklé struktury jsou z kulovitých skelných částí s hladkým povrchem. Zrna se velikostně pohybují od desetiny mikrometru až do 150 μm. Dále se tento popílek dá dělit na křemičitý a vápenatý. Hlavními složkami zde jsou  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a ve vápenatých popílcích také  $\text{CaO}$  a  $\text{CaSO}_4$ . (30) (31)

## Popílky z fluidního spalování

Výrazně nižší teploty, než vysokoteplotní spalování používá fluidní spalování. Při teplotách okolo 850 °C probíhá proces spalování práškového uhlí v tzv. atmosférických fluidních kotlích. Skrz pórovitou přepážku protéká médium (vzduch, plyn). Při dosažení určité rychlosti průtoku se začnou částice chovat jako kapalina. Při fluidním spalování se dosahuje jedné z nejvyšší efektivity přeměny energie a nejnižší produkce emisí ze spalování tuhých paliv. Do mletého uhlí přidáváme mletý vápenec. Zůstává zde měkce pálené reaktivní vápno, které nám pomůže při výrobě pórobetonů. (32) (33)

## Využití popílků

V současné době není využití a zpracování popílků do průmyslu nijak velké. Pokud bychom se podívali na spotřebu popílku, respektive jeho využití, celosvětově se budeme pohybovat od 1 % do 40 %. Nejdále jsou v této problematice Nizozemci. Celosvětová honba za ekologií a recyklací kopíruje i toto odvětví. Výhody využívání odpadů jsou vidět hlavně v ekonomických a energetických oblastech. Proto i popílky začínají být čím dál tím více chytěnou surovinou, jelikož jsou dobře přístupné a levné. V České republice se ho vyprodukuje 10 miliónů tun ročně. Své využití nejvíce nachází ve stavebnictví, kde se spotřebuje okolo 20 % z celkového množství. Pro příklad se z něho vyrábí lehčená kameniva, pórobeton, suché omítky, zdící, betonové směsi a tmely. Další odvětví, které mohou popílky využít jsou komunální stavebnictví (asfaltové, betonové koberce), zemědělství (odkyselení půd, nosič herbicidů), hutnictví (termoizolační desky) nebo hornictví (bezcementové pojivo). (34)

V polsko-ukrajinské studii se vědci zabývali nahrazením cementu popílkem z elektráren a vytvářením betonových produktů, pěnobetonů a porézních izolačních materiálů. Zde zjistili zvýšenou počáteční pevnost, za použití vysoce vápenných popílků a chemických aditiv byli schopni upravovat vlastnosti pórobetonu, jak v zrající fázi, tak v konečné fázi. Vodní sklo zde použili jako pojivo, nadouvadlo a jako regulátor tvrdosti konečného výrobku. (35)

*V patentu z Prahy vědci definovali způsob přípravy vylehčených materiálů na bázi alumosilikátových polymerů jako napěněné stavební hmoty. Vynález spočívá v tom, že se připraví směs obsahující alumosilikátovou látku, vodu, alkalický aktivátor obsahující minimálně 4 až 15 % hmotn.  $\text{Na}_2\text{O}$  počítáno na hmotnost alumosilikátové látky, a po homogenizaci směsi se přidá amorfnní vysoce jemný  $\text{SiO}_2$  a směs se ohřeje minimálně na teplotu 30 °C, výhodnější je 40 až 90 °C.*

*Autoři vynálezu na základě experimentu zjistili, že vysoce jemný  $\text{SiO}_2$  reaguje v silně alkalickém prostředí za vývoje vodíku.*

*Dále autoři vynálezu zjistili, že vývoj plynu v důsledku reakce vysoce jemného  $\text{SiO}_2$  v silně alkalickém prostředí je silně urychlen za přítomnosti alumosilikátové látky (např. popílku). Na základě jejich experimentů bylo zjištěno, že z alumosilikátových látek (např. popílek, struska) v roztoku  $\text{NaOH}$  sodného vodního skla a za přísady vysoce jemného amorfnního  $\text{SiO}_2$  (křemičitanového úletu) vznikají vylehčené porézní materiály s akceptovatelnými pevnostmi pro stavební hmoty.*

*Tento příklad přípravy uvedený ve zmíněném patentu se blíží mé práci nejvíce. Z odpadního elektrárenského popílku byla připravena tekutá kaše. Popílek byl promícháván za současného přidávání alkalického aktivátoru – roztoku  $\text{NaOH}$  a vodního skla, kdy obsah  $\text{Na}_2\text{O}$  ve směsi byl 7 % hmotn. (počítáno na hmotnost popílku). Vodní součinitel (poměr voda/popílek) byl 0,35. Po rozmíchání bylo do kaše přidání 18 % hmotn. Amorfnního úletu  $\text{SiO}_2$  (počítáno na hmotnost popílku), kdy došlo ke zvýšení tekutosti kaše. Po rozmíchání byla kaše umístěná do prostředí s teplotou 70 °C na dobu 6 hodin. Po odformování zatvrdlého napěněného materiálu byla stanovena objemová hmotnost, která byla 500 kg/m<sup>3</sup>. Pevnost v tlaku po přípravě byla 4 MPa. (36)*

### **2.3.2. Metakaolin**

Metakaolin je granulometricky a tepelně upravený jílovec či kaolin. Jeho důležitá vlastnost je chemická stabilita (vysoce aktivní pucolán na bázi metakaolinitu), řeší také mnohé nároky, které u žárovzdorných materiálů postupem času vznikají. Těmi jsou například rychlost instalace a rychlost sušení.

Žárovzdorný průmysl by mohl využít metakaolin pro jeho charakteristické vlastnosti, jakými jsou zvýšená pórovitost, vysoký měrný povrch, reaktivita nejjemnějších částic a chemické složení ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  cca 40 %).

Metakaolin je používán v mnohých disciplínách průmyslové výroby, přidáván je jako přísada do lehčených stříkaných a vysokopevnostních betonů, maltových směsí, protipožárních systémů, izolačních systémů, při výrobě polymerů nebo přísada do tmelů. (37)

### **2.3.3. Vodní sklo**

#### **Vlastnosti vodního skla**

Křemičitý modul M je nejčastěji používán pro charakteristiku vodního skla. Křemičitý model M je molární poměr  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Me}_2\text{O}$ . Typická hodnota křemičitého modulu se pohybuje v rozmezí 2,0-3,7. K charakteristice vodního skla používáme hustotu, která nám poskytuje představu o koncentraci a výchozímu složení skla. Nadále měříme viskozitu a hodnotu pH. (38)

#### **Použití vodního skla**

Vodní sklo se dá využít jako lepidlo a přísada do odmašťovacích, čistících a pracích prostředků, či při výrobě žárovzdorných materiálů, elektrod, pískových forem ve slévárnách jako pojivo (sodné vodní sklo). Ve stavebnictví na výrobu tmelů, nátěrových hmot používáme vodní sklo draselné. (39)

### **2.3.4. Hydroxidy**

Hydroxid je jakákoliv chemická sloučenina obsahující jednu nebo více skupin, každá z nich tvořená jedním atomem kyslíku (O) a vodíku (H). Ty jsou vázané

dohromady a fungující jako negativně nabitý iont  $\text{OH}^-$ . Pozitivně nabitá část hydroxidu je většinou iont kovu (sodík (Na), magnesium (Mg), draslík (K) nebo hliník (Al) ).

Hydroxidy se vyrábějí převážně elektrolytickým rozkladem roztoku chloridu sodného, jako vedlejší produkt vzniká chlór v plynné fázi. Máme několik metod, jak zabránit zpětné reakci chlóru s vzniklým hydroxidem.

Hydroxid sodný (NaOH) je široce využíván napříč chemickým průmyslem. Příkladem takového použití je výroba mýdla, reakční složka při organických a anorganických syntézách, při zpracování tuků a olejů v potravinářském průmyslu, v textilním průmyslu při bělení a barvení, při výrobě celulózy, v energetice, v hutnictví, ve sklářství a ve vodárenství.

Hydroxid draselný se používá na výrobu mýdel, papírů, plastů, jako součást zubních past a pracích prášků, při odstraňování starých nátěrů, čištění pivních a jiných lahví. (40) (41) (42)

### 2.3.5. Cement

*Cement je polydisperzní partikulární anorganická látka s hydraulickými vlastnostmi. Po smíchání s vodou postupně nejprve tuhne a poté tvrdne. Hydraulické tvrdnutí vzniká důsledkem hydratace silikátů a aluminátů vápenatých. Cementy jsou tedy pojiva, která mají schopnost za určitých podmínek přecházet za stavu plastického ve hmoty pevné a tvrdé při současném spojování částic cizích hmot. (43) (44)*

*Složení je určováno oxidy: oxid vápenatý  $\text{CaO}$  označovaný jako C, oxid hořečnatý  $\text{MgO}$ , pokud jeho množství nepřesahuje 2 až 5 %. Oba tvoří skupinu zásad. Oxid křemičitý  $\text{SiO}_2$ , označovaný S, oxid hlinitý  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , označovaný A, oxid železitý  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , označovaný F. Tyto oxidy tvoří skupinu hydraulických faktorů (44)*

### 2.3.6. Lupek

Lupek se dá charakterizovat jako vrstevnatý jílovec. Jedná se o zpevněnou sedimentární horninu, kterou z větší části tvoří jílový minerál kaolinit. Ten vzniká chemickou přeměnou zvětralých magmatických hornin (granity, tufy, tufity).

Jílovce jsou hlinitokřemičitany s vysokým obsahem SiO<sub>2</sub> 55 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 45 % (vyžíhaný stav). V důsledku vysokého obsahu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vyniká v žárovzdornosti, zároveň má nízký podíl tavicích příměsí.

Tento materiál se dá využít v žárovzdorných cihlách, tvarovkách, žárobeton, slévárenské formy, sanitární keramika, elektroporcelán, porcelán a výrobu glazur. (45)

### **2.3.7. Karbid křemíku (SiC)**

Vyrábí se v odporové peci, pálením přesně určené směsi petrolkoku a křemičitého koku. Vzniká při tavbě nárůstem krystalů v jádru pece. Následně po výpalu a vychladnutí se pec rozebere, materiál se roztřídí, rozdrtí a dle kvality určí pro další použití.

Využití karbidu křemíku například jako brusná zrna ale musí obsahovat minimálně 98 % SiC. Pro metalurgické účely, tryskání suchou i mokrou metodou, výroba žárovzdorných desek, cihel, tvárnic, žáro cementu a výroba pýchovacích směsí. (46)

### **2.3.8. Pálený kaolin**

Kaolin je nepevněná sedimentární hornina, převážně třetihorního původu, s vysokým obsahem jílových minerálů – kaolinitu, montmorillonitu a illitu. Jílové minerály vznikaly zvětráváním a chemickou přeměnou hornin, které obsahují převážně živce (granity, tufy, tufity) a jsou typické svým nízkým obsahem barvicích směsí. Obsah jíloviny (velikost částic pod 0,002 mm) se v kaolinech pozoruje mezi 45-65 %. Obsah Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> můžeme změřit (ve vyžíhaném stavu) 37–42 %. Pokud se kaolin vypálí, získáme kvalitní keramické ostřivo, typické bílé barvy a výbornými žárovzdornými vlastnostmi. Materiál se drtí, resp. mele v bubnovém mlýnu a díky svojí stabilitě, čistotě a výhodnému koeficientu teplotní roztažnosti se používá jako ostřivo do keramických hmot a glazur. (47)

### **2.3.9. Kordierit**

Kordierit v přírodě je hlinitokřemičitan hořčíku a železa. Je charakteristický svými skvělými tepelnými vlastnostmi. Na ovzduší dochází k jeho přeměně na muskovit, biotit a chlorit, pro průmysl to není výhodné. Vhodnou alternativou přírodního cordieritu je kordieritová keramika – syntetický kordierit. Díky speciální receptuře je dosaženo ideálního složení materiálu s konkrétním obsahem MgO a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, který je typický svou nízkou, a proto výhodnou teplotní roztažností, tvrdostí a stabilitou. Díky řízenému výpalu blízko 1400 °C dochází přeměnou hořečnatých a kaolinitických surovin ke vzniku stabilního  $\alpha$ -cordieritu s teplotou tání 1435 °C. Díky svému nízkému koeficientu teplotní roztažnosti, a tedy i vysokou odolností proti náhlým teplotním změnám, používáme kordierit pro výrobu speciální žárovzdorné keramiky (pálící pomůcky apod.) a v elektrotechnických aplikacích (elektrické izolátory, stykače, nosiče topných těles atd.). (48)

## **2.4. Druhy žárovzdorných výrobků a způsob aplikace**

Rozdělením žárobetonů se zabývá norma ČSN EN ISO 1927-1. Žárobetonem se myslí směs žárovzdorných kameniv a pojiva či pojiv. Po smíšení s vodou či jinou kapalinou se začíná vytvářet vazba a počíná tuhnutí (obvykle bez zahřívání). Tyto směsi se ukládají například vibračním litím, litím bez vibrace (samotekoucí), přechováním tyčí nebo dusáním.

### **Běžný žárobeton**

Jako pojivo je zde použit cement s vodou, ale bez ztekucovadel.

### **Ztekucený žárobeton**

Zde je využita kombinace hydraulicky vázaného žárobetonu obsahujícího cement a minimálně jeden druh ztekucovadla. Dělíme do čtyř kategorií. (49)

Tabulka 2 - Druhy žárobetonu

Druhy	Obsah CaO (%)	
	min.	max.
Žárobeton se středním obsahem cementu Medium cement castable (MCC)	> 2,5	-
Žárobeton s nízkým obsahem cementu Low cement castable (LCC)	> 1,0	≤ 2,5
Žárobeton s velmi nízkým obsahem cementu Ultra low cement castable (ULCC)	> 0,2	≤ 1,0
Bez cementový žárobeton No cement castable (NCC)	0	≤ 0,2

### Chemicky vázaný žárobeton

Žárobeton vázaný jedním nebo více chemickými pojivy, které způsobují tvrdnutí. (49)

### Žárovzdorné torkretovací materiály

Směsi pojiv upravených pro ukládání pneumatickým nebo mechanickým nástřikem a žárovzdorných kameniv. (49)

### Žárovzdorné směsi tvarovatelné

#### Žárovzdorné dusací směsi

Dle druhu se používá keramické, chemické či organické pojivo. Před použitím jsou tyto výrobky nesoudržné, vyrobené z žárovzdorných kameniv, pojiva a pokud je zapotřebí, tak i kapaliny. Aplikují se dusáním nebo vibračně. Vytvrzování nastává až při vyšších teplotách, než je teplota okolí. (49)

#### Žárovzdorné materiály plastické

Konzistence těchto materiálů je plastická, soudržná a připravená na použití. Dodávaný materiál je v měkkých blocích nebo plástech. Pojiva a způsob aplikace je stejný jako u dusacích směsí, je zde možné zpracování bez bednění. (49)

#### Žárovzdorné malty

Rozdělují se na teplem tuhnoucí malty, tvrdnoucí za vyšší teploty vznikem keramické nebo chemické vazby a na vzduchu tuhnoucí malty, tvrdnoucí za teploty okolního vzduchu vznikají chemické nebo hydraulické vazby. (49)

## Dělení dle chemického složení

- Hlinitokřemičité výrobky
- Bazické výrobky
- Speciální výrobky
- Výrobky obsahující uhlík

## Klasifikace

Žárovzdorné výrobky monolitické klasifikujeme dle těchto kritérií

- Druh výrobku a způsob jeho aplikace
- Dle základní suroviny
- Klasifikační teplota

### 2.4.1. Žárobeton se středním obsahem cementu – MCC

*Obsahují > 2,5 % CaO, což znamená, že obsah cementu u těchto žárobetonů je 6–15 %. Přidáním ztekucovadel do žárobetonu se středním obsahem cementu umožní snížit množství záměsové vody, a tím zvýšit hutnost a mechanické vlastnosti žáromateriálu, neboť množství záměsové vody negativně ovlivňuje množství póru. 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. (50) (51)*

### 2.4.2. Žárobetony s nízkým obsahem cementu – LCC

*Cementy zhoršují žárové vlastnosti žárových materiálu, a tím snižují teplotu jejich použití, jelikož se tvoří tavenina již při nízkých teplotách. CaO obsažený v cementu reaguje při vyšších teplotách s SiO<sub>2</sub> a s Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v kamenivu, čímž vzniká kapalná fáze se složením podobným anortitu (CaO. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2 SiO<sub>2</sub>) a gehlenitu (2CaO. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. SiO<sub>2</sub>) 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 žárobetonech 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 systému byly tyto nedostatky částečně překonány.*



*Jsou zde však nutné podíly super jemných oxidických (korund - 85 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a křemičitých prášků (převážně SiO<sub>2</sub> jako mikroplnivo <4 μm),*

*kteří zajišťují tixotropní chování, ale i zvláštní opatření týkající se přípravy a zpracování směsí (například přidavek dispergačního činidla). Druh použitého cementu významně ovlivňuje vlastnosti nízkocementových žárobetonů. Žárobetony 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 žárobetony (SFC – Self Flowing Castable). SFC mají zásadní změny v křivce zrnitosti, obsahují mikropřísady 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. (50) (51) (52)*

Zde příkládám dva technické listy LCC žárobetonů.

*Příloha 1 – Technický list BARHEAT 1350 LCC*

*Příloha 2 - Technologický list BARHEAT 1600 SiC 20 LCC*

### **2.4.3. Žárobeton s velmi nízkým obsahem cementu ULCC**

*Obsah cementu u těchto žárobetonů nepřekračuje 3 %, obsah CaO se pohybuje v rozmezí 0,2-1,0 %. Vlastnosti jsou velmi podobné žárobetonu s nízkým obsahem cementu. Umožňuje použití velmi malého množství záměsové vody, při zachování důležitých vlastností. (50) (51)*

### **2.4.4. Bezcementový žárobeton NCC**

*Tyto druhy žárobetonu se vyznačují zpracovatelností při nízké vlhkosti cca 5 %. Obsahují 0,2 % CaO. Přídavkem vhodných disperzních látek podporujících ztekucení a přídavkem mikro přísad (amorfního SiO<sub>2</sub>, hydratizované oxidy hlinité) dosáhneme tixotropního chování žárobetonu. Nejvíce jej ovlivňuje jemná frakce, tvořící 25–35 % z celkového složení žárobetonu o velikosti zrn <45 μm (matrix). Tento matrix ovlivňuje*

*ve výsledném žárobetonu především hustotu uložení částic, množství záměsové vody, pevnost za syrova a dále dobu tuhnutí. (50) (51)*

*Například dávkováním hydratizovaného oxidy 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 žárobetonu v rozsahu teplot od 18 do 38 °C. Matrixem obsahujícím mikro přísady 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 maximální zaplnění prostoru, umožňuje získat žáromonolity s pórovitostí po tepelném zpracování pod 14 %. Bezcementové žárobetony obsahují namísto cementu látky vytvářející chemickou vazbu, hlavně tzv. anorganické polymery, přičemž způsob zpracování zůstává stejný jako při žárobetonech obsahujících cement.*

*Hydraulické a chemické vazby se u některých typů žáromonolitu 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. (50) (51) (53)*

## 2.5. Druhy vazeb v žárovzdorných materiálech

Za nejdůležitější druhy vazeb netvarových žárovzdorných materiálů považujeme tyto: (54)

- Keramická vazba (teplotní rozsah účinnosti počátek 800-1100 °C konec 1700-1900 °C).
- Hydraulická vazba (teplotní rozsah účinnosti počátek 20-100 °C konec 200-600 °C)
- Anorganicko-chemická (teplotní rozsah účinnosti počátek 20-300 °C konec 1000-1400 °C)
- Organicko-chemická (teplotní rozsah účinnosti počátek 20-50 °C konec 250 °C)

### 2.5.1. 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 pojivě, tak mezi pojivem a kamenivem. (50)*

*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 reagovala 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. (50) (51)*

## 2.5.2. 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 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 kyslíčnými vytváří taveniny, které se ve směsi objevují již při 1000°C. (50)*
- *Pokles pevnosti, kdy se v průběhu zahřívání postupně ztrácí voda vázaná v křemičtanech a hlinitanech vápenatých. Při 550 °C odchází voda vázaná v Ca(OH)<sub>2</sub> a vzniká volné CaO (jeho menší část volného vzniká i z hydrosilikátu). V případě odstávky, nebo při jiném ochlazení agregátu, volný CaO zreaguje zpět s vodou na Ca(OH)<sub>2</sub>, což provází značné zvětšení objemu (80-150%). Vzniklé krystalizační tlaky beton zcela rozruší. (50)*

*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. (50)*

*Hlinitanové žárobetony obsahují jako hydraulickou složku hlinitanový cement, jehož hlavními minerálními složkami jsou CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a CaO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, z nichž po rozdělení s vodou vznikají kalciumalumináty jako CaO. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O, a také hydrát hlinitý Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O. Výhodou u těchto cementu je díky Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vysoká žárovzdornost, po výpalu nevzniká volné CaO – není zapotřebí jej vázat. (50) (55)*

### **2.5.3. 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 taktéž přidávkem fluorokřemičitanu, sulfidu apod. Alkálie však snižují žárovou odolnost. (50) (51)*

### **2.5.4. Organicko-chemická vazba**

*Organická vazba je tvořena organickými látkami, jako jsou deriváty celulózy, 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. (50) (20)*

## 3. Praktická část

Na základě rešerše bylo zjištěno, že u cementového kamene dochází do 200–300 °C ke zpevnění v důsledku vypuzování vody, a jako důsledek krystalizace hydroxidu vápenatého. Pokud je cement vystaven vyšším teplotám probíhá nejprve dehydroxylace hydroxidu vápenatého a následné snižování pevnosti struktury.

V této části mé práce ověřuji, zda si alkalicky aktivované materiály dokážou udržet svou pevnost a strukturu i přes vysoké výpalové teploty. Proto se v této práci rozhoduje, zda je pro tyto účely vhodnější sodný či draselný aktivátor a s jakým plnivem funguje lépe.

### 3.1. Popis vstupních materiálů

Analýzy jednotlivých materiálů, kaší a vypálených vzorků byly prováděny v laboratoři rentgenové difraktometrie a spektrometrie na VŠCHT v Praze (analýzy XRD a XRF). Analýzy rozdělení velikosti částic byly prováděny v laboratoři Korund Benátky (Bettersizer ST Particle size analysis)

#### 3.1.1. Popílek ETU 450-1

Pro všechny experimenty byl použit jeden a ten samý popílek. Popílek pochází z české elektrárny v Tušimicích.

*Starší Elektrárna Tušimice I již dosloužila. Mladší Elektrárna Tušimice II je stejně jako I postavena přímo u zdroje paliva – Doly Nástup Tušimice. Umístění elektrárny v centru výskytu hnědého uhlí s pasovou dopravou od těžebních strojů až do elektrárny bylo a je hlavní předností lokality Tušimice, neboť zcela odpadají náklady za dopravu uhlí po železnici. To významně snižuje výrobní náklady a řadí elektrárnu mezi nejefektivnější provozy v České republice. Proto byla a je elektrárna od doby svého spuštění vždy maximálně využívána. S postupným uváděním odsiřovacích jednotek do provozu souvisela i změna způsobu ukládání odpadů. Původní hydraulické odpopelňování bylo nahrazeno suchým odběrem popílku, který je pneumaticky dopravován do zásobních sil a odtud společně s energosádrovcem z*

odsíření pasovou dopravou do prostor Dolů Nástup Tušimice, kde se tato směs, certifikovaná jako deponát, využívá k revitalizaci krajiny po důlní činnosti. Elektrárna má tři stupně zachycování popílků. Jedná se o elektronové odlučovače řazené za sebou. Nově je v elektrárně vybudován systém, který umožňuje odebírat a skladovat popílek z jednotlivých sekcí zvlášť. (56)

Z granulometrického rozboru popílku jsem zjistil velikost zrn  $D_{50}=40,30 \mu\text{m}$ .

Viz.

*Příloha 3 - Popílek ETU 450-1 granulometrie*

Analýza popílku byla provedena pomocí RTG fluorescenční a RTG difrakční analýzy.

*Tabulka 3 - Chemické složení popílku z elektrárny Tušimice (XRF)*

Oxid	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Σ
hm. %	50,0%	32,8%	9,4%	1,90%	1,70%	1,24%	97,03%

*Tabulka 4 - Fázová analýzy popílku (XRD)*

Minerál	Označení prvku
	ETU [%]
amorfní podíl	54
mullit	35
křemen	9
hematit	1
magnetit	1

### 3.1.2. Metakaolin Mefisto L05

V této práci byl použit metakaolin Mefisto L05 vyráběný v Českých lupkových závodech, a.s. Jsou to vysoce aktivní pucolány na bázi metakaolinu vyráběné řízenými procesy tepelné a granulometrické úpravy jílovců a plavených kaolinů stabilního chemického složení.

Z granulometrického rozboru metakaolinu jsem zjistil velikost zrn  $D_{50}=3,781 \mu\text{m}$ .

*Příloha 4 - Met L05 granulometrie.*

Analýza metakaolinu byla provedena pomocí RTG fluorescenční a RTG difrakční analýzy.

Tabulka 5 - Chemické složení metakaolinu Mefisto L05 (XRF)

Oxid	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Σ
hm. %	45,4%	51,1%	1,46%	97,91%

Tabulka 6 - Fázová analýza metakaolinu Mefisto L05 (XRD)

Minerál	Označení prvku
	L05 [%]
amorfní podíl	85
křemen	7
Kaolinit	2
Muscovit	2,5
Mulit	2,5
anatas	1
Hematit	stopy

### 3.1.3. Hlinitanový cement Fondu

Tento cement i GORKAL 50 je vyráběn v závodě Mokrý a splňuje normu ČSN EN 197-1.

Chemické složení tohoto cementu jsem získal z XRF analýzy.

Tabulka 7 - Chemické složení hlinitanové cementu FONDU

Oxid	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Σ
hm. %	43,2%	4,2%	36,0%	1,8%	13,7%	98,94%

### 3.1.4. Cement GORKAL 50

Chemické složení tohoto cementu jsem získal z XRF analýzy.

Tabulka 8 - Chemické složení cement GORKAL 50

Oxid	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Σ
hm. %	55,6%	1,6%	33,0%	1,1%	7,9%	99,21%



### 3.1.5. Alkalický aktivátor

#### Vodní sklo

Pro mou alkalickou aktivaci vzorků byly použity dva typy vodního skla – draselné a sodné. Charakteristickým popisem vodního skla je silikátový modul Ms, ten udává procentuální zastoupení  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  či  $\text{K}_2\text{O}$ .

Chemické složení draselného vodního skla

Tabulka 9 - Chemické složení draselného vodního skla

Draselné vodní sklo				
$\text{SiO}_2$ (hm %)	$\text{K}_2\text{O}$ (hm %)	$\text{H}_2\text{O}$ (hm %)	Silikátový modul Ms	$\Sigma$
24,8	11,14	61,69	2,23	99,86%

Chemické složení sodného vodního skla

Tabulka 10 - Chemické složení sodného vodního skla

Sodné vodní sklo				
$\text{SiO}_2$ (hm %)	$\text{Na}_2\text{O}$ (hm %)	$\text{H}_2\text{O}$ (hm %)	Silikátový modul Ms	$\Sigma$
24,98	7,38	64,2	3,38	99,94%

### 3.1.6. Hydroxidy

Hydroxidy draselný a sodný byly použity v pevném skupenství ve formě vloček a v chemické čistotě 97 % pro alkalickou aktivaci popílků.

### 3.1.7. Plastifikační přísady

Pro účely této práce byly do určitých směsí přidávány plastifikátory, konkrétně MasterGlenium ACE 40. Tento plastifikátor je superplastifikační přísada druhé generace polymerů polykarboxyetherů. Její uspořádání molekul urychluje hydrataci cementu a je vhodná pro výrobu betonu s vysokou konzistencí, bez segregace, s nízkým vodním součinitelem a vysokými počátečními a konečnými pevnostmi.

Doporučené dávkování je mezi 0,2-0,3 % cementu či pojiva. Konkrétní dávkování bylo ovlivněno několika faktory, například požadovaná zpracovatelnost, druh pojiva, technologie výroby atd. Viz.

## Technické údaje plastifikátoru MasterGlenium ACE 40

Tabulka 11 - Technické údaje plastifikátoru MasterGlenium ACE 40

Prvek	hodnota
vzhled	hnědá kapalina
obj. hmotnosti při 20 °C	1,06 g/ml +-0,02
obsah chloridů max.	0,1 % hm.

### 3.1.8. Plnivo

#### Lupek

Použit byl lupek z Českých lupkových závodů. Jako plnivo byl vybrán kvůli svým žárovzdorným vlastnostem, chemické stálosti, díky vysokému obsahu  $Al_2O_3$  a zároveň nízkému obsahu tavících složek. Použita byla frakce 0-1 mm.

Chemické, fyzikální a mineralogické vlastnosti

Tabulka 12 - Chemické složení lupku

Oxidy	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$TiO_2$	$K_2O$	$SiO_2$	$\Sigma$
hmt. %	36,80%	2,57%	1,22%	1,12%	57,80%	99,51%

Tabulka 13 - Fyzikální vlastnosti lupku

Ztráta žíháním	0,20
Žárovzdornost (CS/DIN)	169,00
Nasákavost (%)	3,00
Objemová hmotnost ( $g/cm^3$ )	2,48
Teplota výpalu (°C)	1250,00
Výpal	Rotační pec s předeříváčem

## Karbid křemíku

Jedná se o materiál vysoké kvality, který je určen pro výrobu brousících nástrojů a pomůcek s keramickým, pryskyřičným, gumovým pojivem, pro broušení nekovových materiálů, litiny, barevných kovů a broušení slinutých karbidů dále pro lapování, leštění, řezání kamene. Je využíván též v keramickém a sklářském průmyslu či pro výrobu žáruvzdorných materiálů pro svůj vysoký bod tání 2730 °C . Také se používá k tryskání. Vzhledem k zelenému karbidu křemíku je tvrdší a křehčí. (57)

Byla použita frakce 0-1 mm SiC.

Tabulka 14 - Chemické složení použitého karbidu křemíku SiC

Oxidy	SiC	SiO <sub>2</sub>
hmt. %	97,5	1

## 3.2. Popis experimentu

### 3.2.1. Postup přípravy vzorků

Jako první byla umíchána pouze pojiva (kaše), aby bylo ověřeno, v jakých poměrech se budou míchat další vzorky. V tabulkách je určen poměr mezi sypkou částí (popílek, metakaolin nebo cement) a aktivátorem (vodní sklo+hydroxid a voda). Série 1A,1B byla aktivována sodným vodním sklem a hydroxidem sodným a 1C vodou, viz tabulka 14.

Tabulka 15 - Složení a poměry kaší, série 1A,1B,1C

S.	Ozn.	Pop	Met.	CEM	vodní sklo sodné			NaOH		voda
		ETU 450-1	Mefisto		% sušiny na pojivo	vodní sklo [l]	sušina [kg]	x% na pojivo	na pojivo [kg]	[l]
		[kg]	[kg]	[kg]						
1	A	1	-	-	13,58	0,29	0,14	7	0,07	0,12
1	B	-	1	-	13,58	0,29	0,14	7	0,07	0,15
1	C	-	-	1	-	-	-	-	-	0,273

Druhé míchání probíhalo obdobně jako první, aktivátor byl vyměněn za draselný a byl použit cement s vyšším obsahem hlinitanové složky, viz tabulka 15.

Tabulka 16 - Složení a poměry kaší, série 1AK,1BK,1CEM50

S.	Ozn.	Pop	Met.	CEM	vodní sklo draselné			KOH		voda
		ETU 450-1	Mefisto		% sušiny na pojivo	vodní sklo [l]	sušina [kg]	x% na pojivo	na popílek [kg]	[l]
		[kg]	[kg]		[kg]					
1	AK	1	-	-	13,58	0,29	0,14	7	0,07	0,12
1	BK	-	1	-	13,58	0,29	0,14	7	0,07	0,15
1	CEM50	-	-	1	-	-	-	-	-	0,27

V sérii 4 byly umíchány malty s vyšším množstvím aktivátoru a byl zvolen lupek jako plnivo v procentuálním zastoupení 50 % stejné množství jako bylo použito na BAUCIS LNA (58), viz tabulka 16

Tabulka 17 - Složení a poměry malt, série 4A,4B,4C

S.	Ozn.	Pop.	Met.	CEM	vodní sklo draselné		Lupek		přísada	voda
		ETU 450-1	Mefisto		vodní sklo [l]	na popílek [kg]	% z celku [kg]	ACE 40 [l]	[l]	
		[kg]	[kg]		[kg]	[kg]	[kg]	[l]	[l]	
4	A	0,5	-	-	0,15	0,04	51,49	0,64	0,02	0,09
4	B	-	0,5	-	0,15	0,04	51,49	0,64	0,02	0,09
4	C	-	-	0,5	-	-	50,00	0,50	0,02	0,14

Série 5, zde bylo zaměněno plnivo za karbid křemíku (SiC), viz. tabulka 17.

Tabulka 18 - Složení a poměry malt, série 5A,5B,5C

S.	Ozn.	Pop.	Met.	CEM	v.s.	Drasel.	SiC		přísada	voda
		ETU 450-1	Mefisto		vodní sklo [l]	na popílek [kg]	% z celku [kg]	ACE 40 [l]	[l]	
		[kg]	[kg]		[kg]	[kg]	[kg]	[l]	[l]	
5	A	0,5	-	-	0,145	0,035	50	0,6	0,02	0,09
5	B	-	0,50	-	0,145	0,035	50	0,6	0,02	0,09
5	C	-	-	0,50	-	-	50	0,5	0,02	0,14

V poslední míchané sérii byly vzorky namíchány se sníženým množstvím aktivátoru, aby se vzorky přiblížily středně cementovým žárobetonům MCC. Bylo použito 85 % plniva jako u materiálů MCC viz. kapitola Druhy žárobetonu, viz tabulka 18.

Tabulka 19 - Složení a poměry malt, série 6A,6B,6C

S.	Ozn.	Pop.	Met.	CEM	v.s	Drasel.	Lupek		přísada	voda
		ETU 450-1	Mefisto		vodní sklo	na popílek	% z celku	[kg]	ACE 40	[l]
		[kg]	[kg]		[l]	[kg]			[l]	
6	A	0,1	-	-	0,15	0,04	85	1,15	0,01	0,13
6	B	-	0,1	-	0,15	0,04	85	1,15	0,01	0,1
6	C	-	-	0,1	-	-	85	0,57	0,01	0,13

### 3.2.2. Postup přípravy alkalického aktivátoru

Geopolymerní pojivo bylo vytvořeno alkalickou aktivací popílku nebo metakaolinu roztokem vodního skla sodného či draselného a příslušného hydroxidu (NaOH, KOH). Následující kroky popisují přípravu alkalického aktivátoru:

- Odměření daného množství vodního skla
- Navážení hydroxidu
- Smíchání vodního skla s hydroxidem
- Míchání až do ochlazení roztoku na laboratorní teplotu
- Přidání popílku
- Míchání

Tabulka 20 - Vodní součinitel jednotlivých vzorků w

Vzorek	Alkalický aktivátor	w(voda/popílek)	w(voda/všechny suché složky)
1A	NaOH-Na v.s.	<b>0,39</b>	<b>0,33</b>
1B	NaOH-Na v.s.	<b>0,42</b>	<b>0,35</b>
1C	-	<b>0,27</b>	<b>0,27</b>
1AK	KOH-K v.s.	<b>0,39</b>	<b>0,33</b>
1BK	KOH-K v.s.	<b>0,42</b>	<b>0,35</b>
1CEM50	-	<b>0,27</b>	<b>0,27</b>
4A	KOH-K v.s.	<b>0,44</b>	<b>0,37</b>
4B	KOH-K v.s.	<b>0,44</b>	<b>0,37</b>
4C	-	<b>0,27</b>	<b>0,27</b>
5A	KOH-K v.s.	<b>0,44</b>	<b>0,37</b>
5B	KOH-K v.s.	<b>0,44</b>	<b>0,37</b>
5C	-	<b>0,27</b>	<b>0,27</b>
6A	KOH-K v.s.	<b>2,67</b>	<b>1,31</b>
6B	KOH-K v.s.	<b>2,67</b>	<b>1,31</b>
6C	-	<b>1,30</b>	<b>1,30</b>

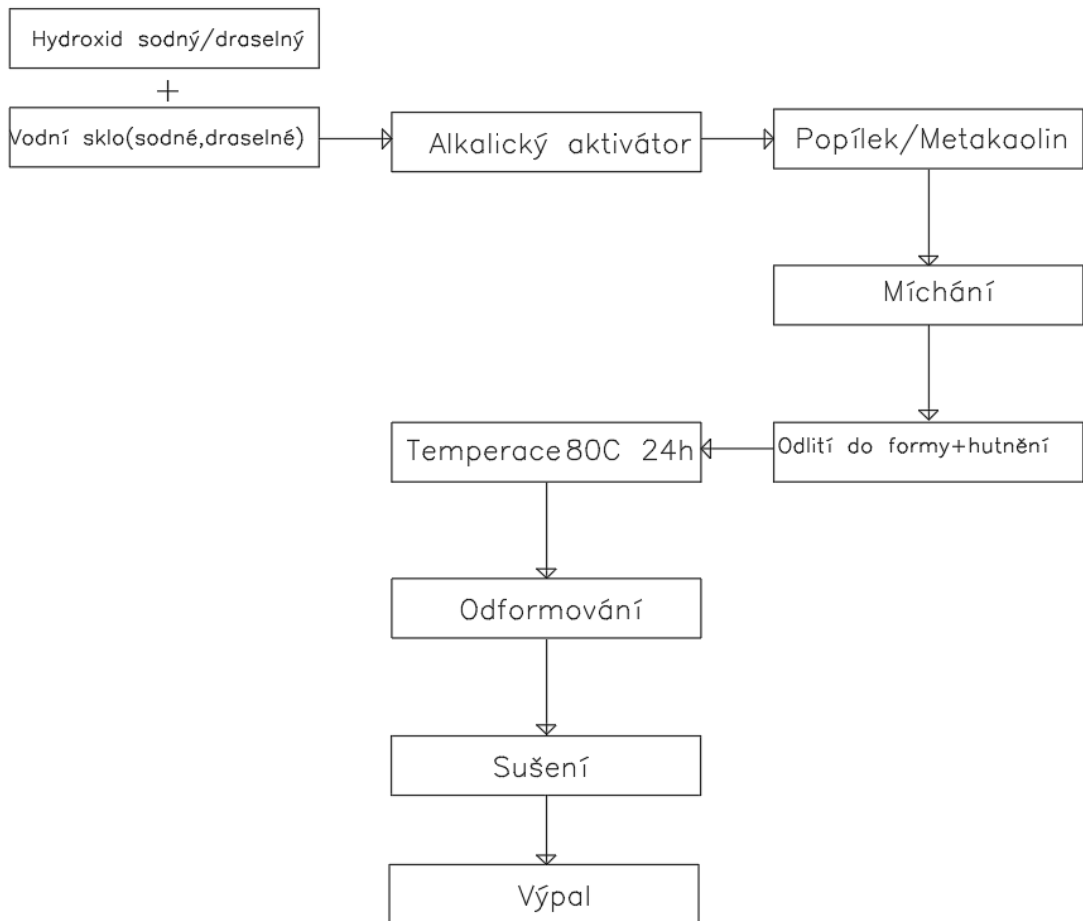
### 3.2.3. Postup přípravy kaší

Kaše jsou vzorky označené 1A-popílek aktivovaný sodným vodním sklem a hydroxidem sodným, 1B-metakaolin aktivovaný sodným vodním sklem a hydroxidem sodným, 1C-Al cement FONDU aktivovaný vodou, 1AK- popílek aktivovaný draselným vodním sklem a hydroxidem draselným, 1BK – metakaolin aktivovaný draselným vodním sklem a hydroxidem draselným, 1CEM50 – cement GORKAL 50 aktivovaný vodou

Postup přípravy kaší alkalicky aktivovaných byl následující:

- Odměření daného množství vodního skla (sodné/draselné)
- Navážení hydroxidu (draselný/ sodný)
- Smíchání vodního skla s hydroxidem
- Míchání až do ochlazení roztoku na laboratorní teplotu
- Přidání popílku/metakaolinu
- Míchání (homogenizace směsi, celkem 15 minut)
- Postupné přidávání záměsové vody (20 ml každé 2 minuty až do požadovaného množství)

- Nalítí směsi do naolejované formy za současného hutnění na vibračním stole (celkem 2 min)
- Zabalení vzorků do potravinářské fólie
- Přemístění forem do sušárny
- Teperace vzorků (80 °C 24 hodin)
- Odbednění vzorků
- Zrání vzorků při laboratorních podmínkách 20–25 °C (7 dnů)
- Vzorky před výpalem, vysušení v sušárně 110 °C 24 hodin
- Výpal na teploty 900 °C, 1200 °C, 1400 °C

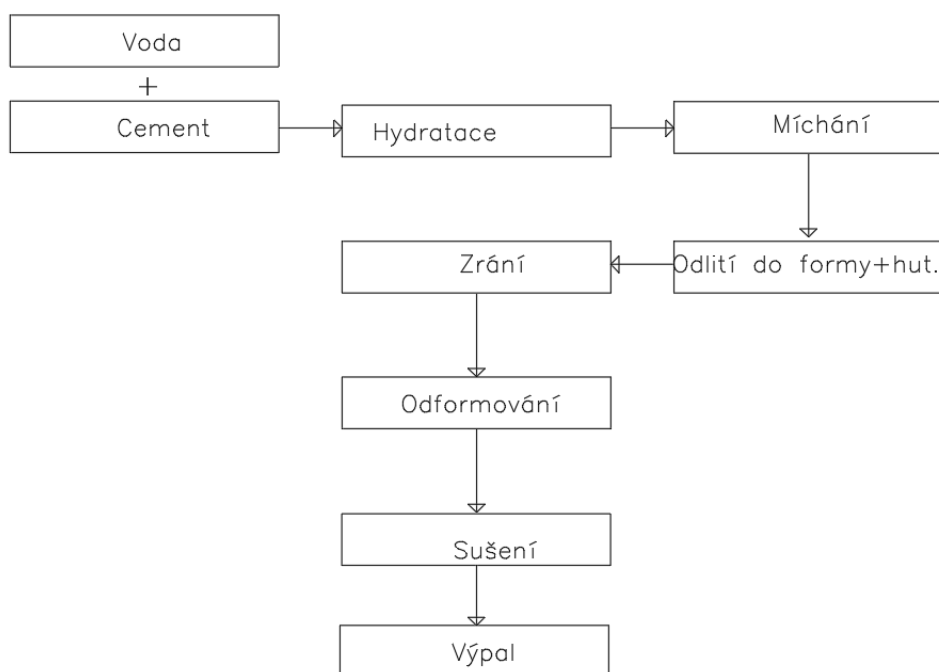


Obrázek 3 - Schéma přípravy alkalicky aktivovaných kaší

Postup přípravy referenčních cementových kaší byl následující:

- Navážení cementu
- Odměření vody
- Smíchání cementu a vody

- Homogenizace za stálého míchání (5 minut)
- Nalítí směsi do naolejované formy za současného hutnění na vibračním stole (celkem 2 min)
- Zabalení vzorků do potravinářské fólie
- Tvrdnutí vzorků (24 hodin v laboratorních podmínkách 20-25 °C)
- Odbednění vzorků
- Zrání vzorků při laboratorních podmínkách 20–25 °C (7 dnů)
- Vzorky před výpalem, vysušení v sušárně 110 °C 24 hodin
- Výpal na teploty 900 °C, 1200 °C, 1400 °C



Obrázek 4 - Schéma přípravy referenčních cementových kaší

### 3.2.4. Postup přípravy maltových směsí

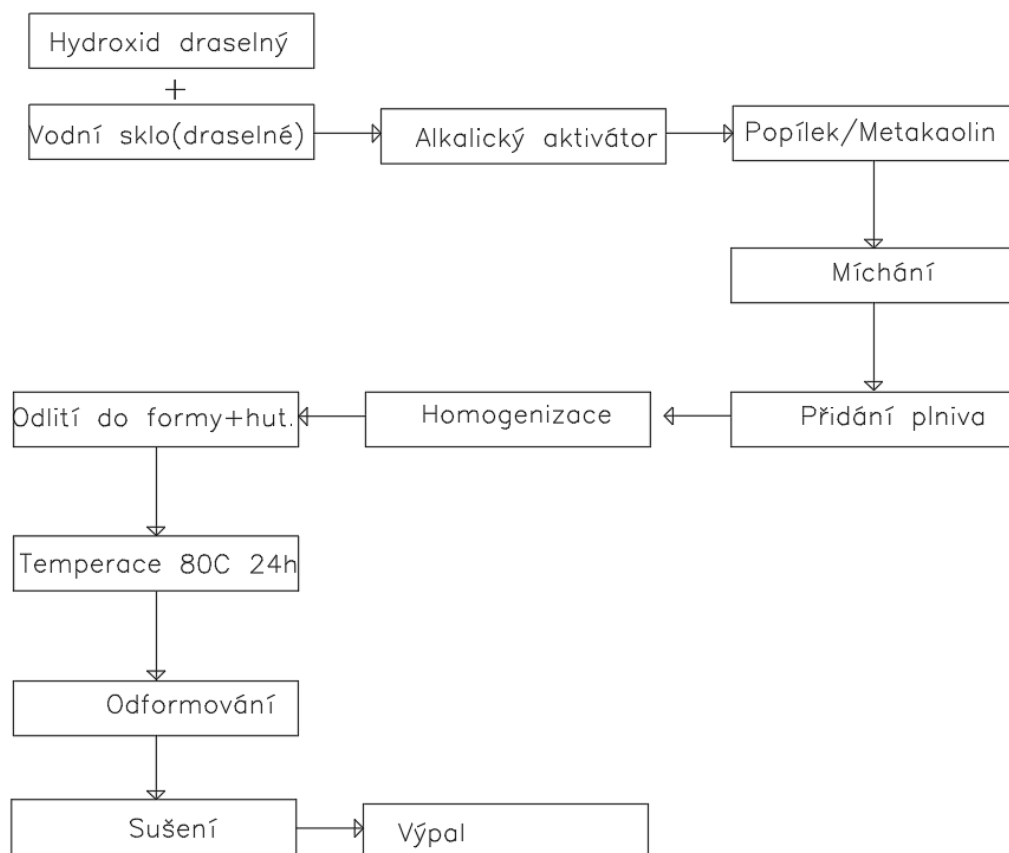
Malty byly připraveny pouze s draselným aktivátorem. Postup přípravy malt alkalicky aktivovaných (4A,5A,6A,6AS,4B,5B,6B) byl následující:

- Odměření daného množství vodního skla (sodné/draselné)
- Navážení hydroxidu (draselný/ sodný)
- Smíchání vodního skla s hydroxidem



- Míchání až do ochlazení roztoku na laboratorní teplotu
- Přidání popílku/metakaolinu
- Míchání (homogenizace směsi, celkem 10 minut)
- Přidání daného množství plniva (lupek, karbid křemíku)
- Postupné přidávání záměsové vody (20 ml každé 2 minuty až do požadovaného množství)
- Postupné přidávání plastifikačního přípravku
- Míchání (homogenizace směsi, celkem 5 minut)
- Nalítí směsi do naolejované formy za současného hutnění na vibračním stole (celkem 2 min)
- Zabalení vzorků do potravinářské fólie
- Přemístění forem do sušárny
- Temperace vzorků (80 °C 24 hodin)
- Odbednění vzorků
- Zrání vzorků při laboratorních podmínkách 20–25 °C (7 dnů)
- Vzorky před výpalem, vysušení v sušárně 110 °C 24 hodin
- Výpal na teploty 900 °C, 1200 °C, 1400 °C

Obrázek 5 - Schéma přípravy alkalicky aktivovaných maltových směsí

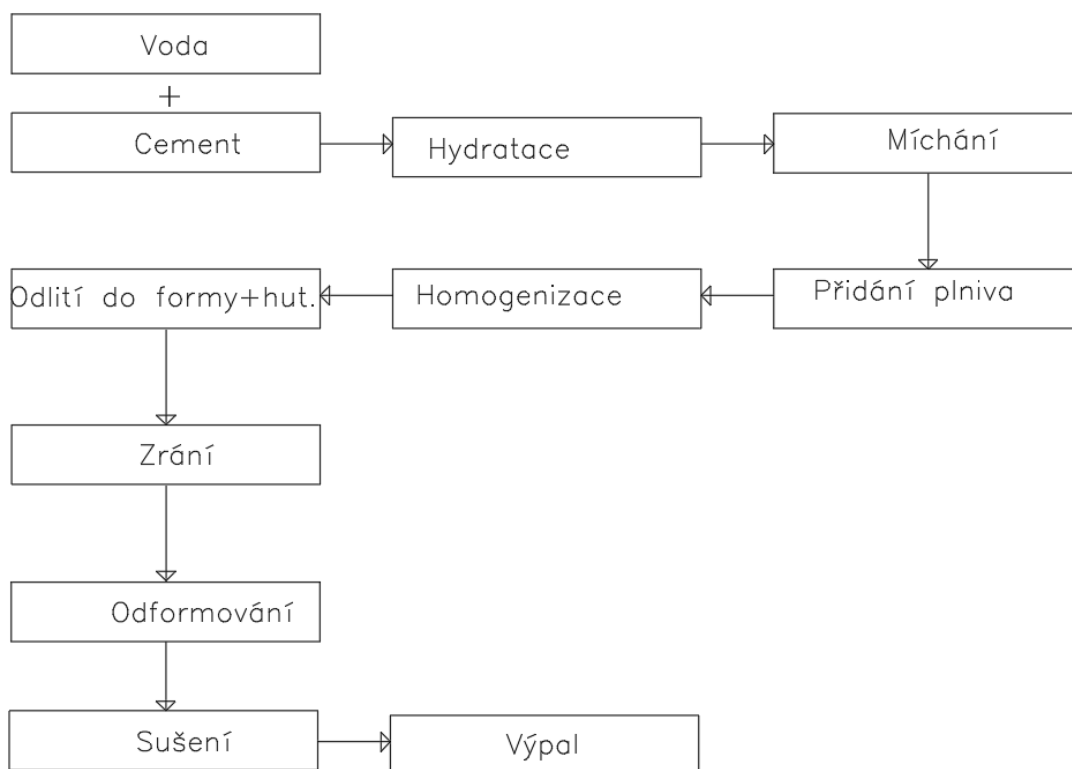


Postup přípravy referenčních cementových malt (4C,5C,6C) byl následující:

- Navážení cementu
- Odměření vody
- Smíchání cementu a vody
- Homogenizace za stálého míchání (3 minut)
- Přidání daného množství plniva (lupek, karbid křemíku)
- Postupné přidávání plastifikačního přípravku
- Homogenizace za stálého míchání (2 minut)
- Nalítí směsi do naolejované formy za současného hutnění na vibračním stole (celkem 2 min)
- Zabalení vzorků do potravinářské fólie
- Tvrdnutí vzorků (24 hodin v laboratorních podmínkách 20-25 °C)

- Odbednění vzorků
- Zrání vzorků při laboratorních podmínkách 20–25 °C (7 dnů)
- Vzorky před výpalem, vysušení v sušárně 110 °C 24 hodin
- Výpal na teploty 900 °C, 1200 °C, 1400 °C

Obrázek 6 - Schéma přípravy referenčních cementových maltových směsí



U kaší i u malt byly plněny malé formy 20x20x20mm pro tlakové a výpalové zkoušky a velké formy 40x40x160mm pro ohybové zkoušky za zvýšené teploty. Formy byly vymazávány olejem pro snadné vyjmutí vzorků z formy hlavně po temperaci. Následně po temperaci alkalicky aktivovaných směsí byly vzorky ponechány zrán 7 dní v laboratorní teplotě, která se pohybovala v rozmezí 20-25 °C.

### 3.2.5. Podmínky výpalu

Před samotným výpalem byly vzorky vysušeny v sušárně po dobu 24 hodin na teplotu 110 °C, aby se předešlo rozpraskání vzorků z důvodu rychlého úniku reziduální vody ve vzorcích. Výpalové teploty byly 900 °C, 1200 °C a 1400 °C pro kaše a 900 °C a 1200 °C pro maltové směsi. Pec na výpal se zahřívala rychlostí 5 °C za minutu a vzorky v ní zůstávaly 2 hodiny po dosažení požadované teploty. Následně se

vzorky nechaly v peci zchladit. Temperované i vypálené vzorky byly podrobeny zkoušce v tlaku po 7 dnech. (59)

### 3.3. Metodika zkoušek

#### 3.3.1. Pevnost v tlaku za studena

Postup zkoušky:

- S přesností na 0,1 mm změříme dva navzájem kolmé plošné rozměry
- Zkušební těleso se umístí doprostřed mezi desky stroje, bez použití jakýchkoli podložek
- Zvolí se předpokládaný zkušební rozsah síly lomu
- Zkušební těleso se zatěžuje plynule a nepřetržitě, napětí by mělo vzrůstat rychlostí 1,0 MPa +/- 0,1 MPa až do porušení tělesa, kdy již není možné zvýšit napětí
- Největší stanovené zatížení se zaznamená
- Vyhodnocení zkoušky

Vyhodnocení zkoušky

Rovnice vyjadřující pevnost v tlaku za studena ( $\sigma_{CCS}$ ) zkušebního tělesa, vyjádřená v MPa, vypadá takto:

*Rovnice 1 - Pevnost v tlaku za studena*

$$\sigma_{CCS} = \frac{F_{max}}{A_0}$$

$F_{max}$  – největší zaznamenaná síla, v N

$A_0$  – průměrná plocha zkušební strany tělesa, v mm<sup>2</sup>



Obrázek 7 - Trhací přístroj ZD

### 3.3.2. Pevnost v ohybu za zvýšené teploty

Postup zkoušky (výpal):

- Zkušební těleso se vysuší v sušárně 110 °C 24 hodin
- Zkušební těleso o rozměrech 40\*40\*160 mm se vloží do pece na podpěry ve vzdálenosti 125 mm
- Připojení indukčního snímače a nastavení programu pece
- Těleso je ohříváno rychlostí 5°C/min do teploty 900°C, přičemž vložené vnější napětí je 0,04 MPa

- Po dosažení zkušební teploty zde těleso udržujeme tak dlouho, aby se uvnitř tělesa dosáhlo rovnoměrného rozložení teploty, doba, po kterou je těleso touto teplotou zatěžováno se uvede do protokolu

Postup zkoušky (zatěžování):

- Těleso umístíme symetricky na podpěry
- Rychlost zatěžování se určuje pro každé těleso individuálně. Doba od začátku zatěžování po lom nesmí klesnout pod 10 sekund
- Lomová síla  $F_{max}$  se zaznamená

Vyhodnocení zkoušky:

Rovnice je odvozena z Hookova zákona pro pružné materiály

*Rovnice 2 - Pevnost v ohybu za zvýšené teploty*

$$\sigma_F = \frac{M_{max}}{W} = \frac{3}{2} \times \frac{F_{max} \times L_s}{b \times h^2}$$

$\sigma_F$  – nejvyšší zatížení na těleso, v N

$L_s$  – vzdálenost podpěr, v mm

$b$  – šířka zkušebního tělesa, v mm

$h$  – výška zkušebního tělesa, v mm

$M_{max}$  – ohybový moment při lomu

$W$  – moment odporu

### 3.3.3. Analýza vzorků pomocí XRD a XRF

#### XRF

*Sekvenční vlnově-disperzní rentgenový spektrometer ARL 9400 XP byl použit na provedení rentgenové fluorescenční analýzy (RFA). Je vybaven rentgenovou lampou s Rh anodou typu 4GN s koncovým Be okénkem tloušťky 50  $\mu$ m. Všechny intenzity spektrálních čar prvků byly měřeny ve vakuu programem WinXRF. Kombinace nastavení generatoru-kolimátoru-kryсталů-detektorů byly optimalizovány pro 82 měřených prvků s časem 6 s na prvek. Získané intenzity byly zpracovány*

programem Uniquant 4 bez nutnosti měřit standardy. Analyzované práškové vzorky byly vylisovány do tablet o tloušťce 5 mm a průměru 40 mm bez použití pojiva (nebo s použitím Dentakrylu jako pojiva, jestliže B-F jsou důležité) a s nebo bez krycí polypropylenové folie (PP) tloušťky 4  $\mu\text{m}$ . Čas měření jednoho vzorku byl přibližně 15 min. (60)

### **XRD bez kvantifikace amorfního podílu:**

XRD prášková data byla naměřena při pokojové teplotě na  $\theta$ - $\theta$  práškovém difraktometru X'Pert3 Powder v Bragg-Brentanově parafokusující geometrii s použitím vlnové délky  $\text{CuK}\alpha$  záření ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ,  $U = 40 \text{ kV}$ ,  $I = 30 \text{ mA}$ ). Data byla neskenována pomocí ultrarychlého 1D detector PIXCEL v úhlovém rozsahu  $5\text{-}90^\circ$  ( $2\theta$ ) s krokem měření  $0.013^\circ$  ( $2\theta$ ) a časem čítání 56.86 s krok-1. Vyhodnocení dat bylo provedeno programem HighScore Plus 4.0. (60)

Stanovení fázového složení metodou XRD (X-Ray Diffraction) fázové analýzy spočívající v měření a vyhodnocování difrakčních záznamů a stanovení prvkového složení metodou XRF (X-Ray fluorescence) prvkové analýzy vzorků.

Metoda rentgenové práškové difrakce (mineralogická analýza, prášková difrakce) je určena především na měření pevných vzorků (speciální oblastí je možnost studia transformací z pevné do kapalné fáze za vysokých teplot) a je schopna stanovit, zda je vzorek amorfní či krystalický. V případě krystalických vzorků je schopna stanovit přítomnost krystalických fází porovnáním naměřených dat.

Nejširší využití XRD fázová analýza nalézá v charakterizaci pevných látek, a to jak anorganického, tak i organického původu. Poskytuje informace o průběhu reakce v pevné fázi, o kvalitativním a kvantitativním fázovém složení pevných látek, o krystalických modifikcích těže sloučeniny, o velikosti elementárních krystalitů (rozsah  $1\text{nm-}500\text{nm}$ ), o stupni krystalinity pevných látek, o strukturní dokonalosti, o textuře a struktuře krystalických materiálů částečně i polymerů.

RTG prášková difrakce se stala nepostradatelnou metodou ke studiu korozních procesů, syntézy a studia polovodičových a keramických materiálů, katalyzátoru a farmaceutických preparátů.

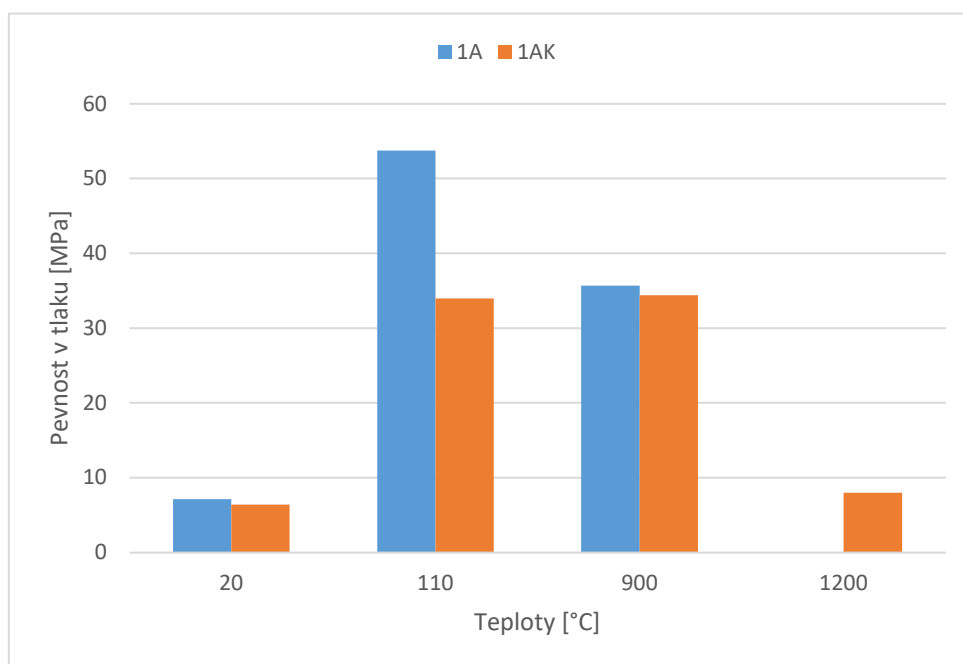
Prvky v protokolech mohou být vyjádřeny buď jako prvky, nebo jako oxidy (výjimečně jiné sloučeniny) nebo jako kombinace prvků a oxidů. Z XRF analýzy nejde jednoduše a jednoznačně konstatovat v jaké chemické formě prvky jsou ve vzorku (může pomoci XRD). (61) (62) (63) (64)

## 4. Výsledky a diskuze

### 4.1. Pevnost v tlaku za studena

#### Pevnost v tlaku vypálených kaší

Zde byly porovnány kaše alkalicky aktivovány sodným vodním sklem a hydroxidem sodným označovány 1A,1B s kašemi aktivovanými draselným vodním sklem a hydroxidem draselným značeny 1AK,1BK. Nakonec je srovnání dvou hlinitanových cementů FONDU a GORKAL 50. Výsledky jsou aritmetickým průměrem zkoušek tří vzorků pro každou teplotu a jsou shrnuty v těchto grafech.

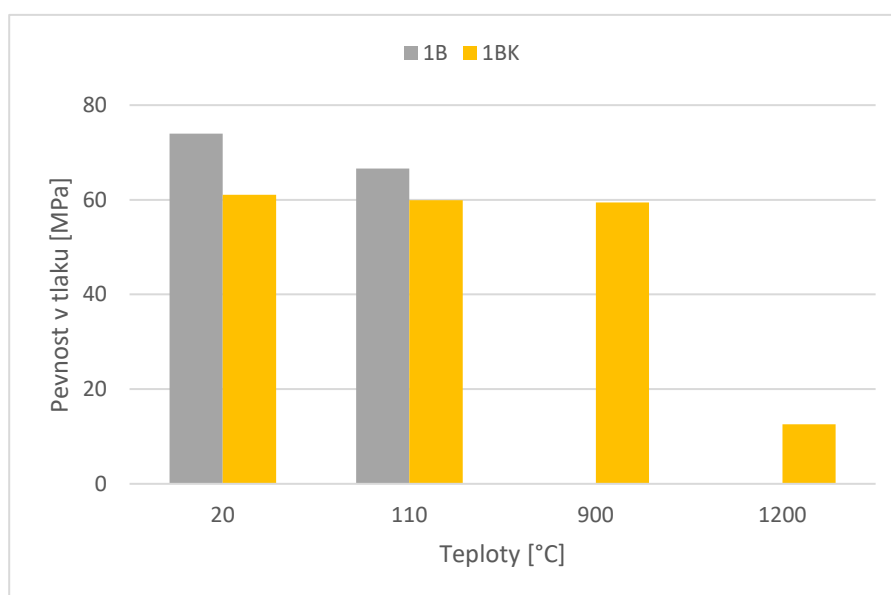


Graf 1 - Pevnost po 7 d. různé teploty výpalu, sodný a draselný aktivátor, popílek

Z grafu č. 1 (geopolymer z popílku), kde byly porovnávány pevnosti v tlaku po výpalu vzorku 1A a 1AK je zřejmé, že kaše se sodným aktivátorem, tedy 1A vykazuje

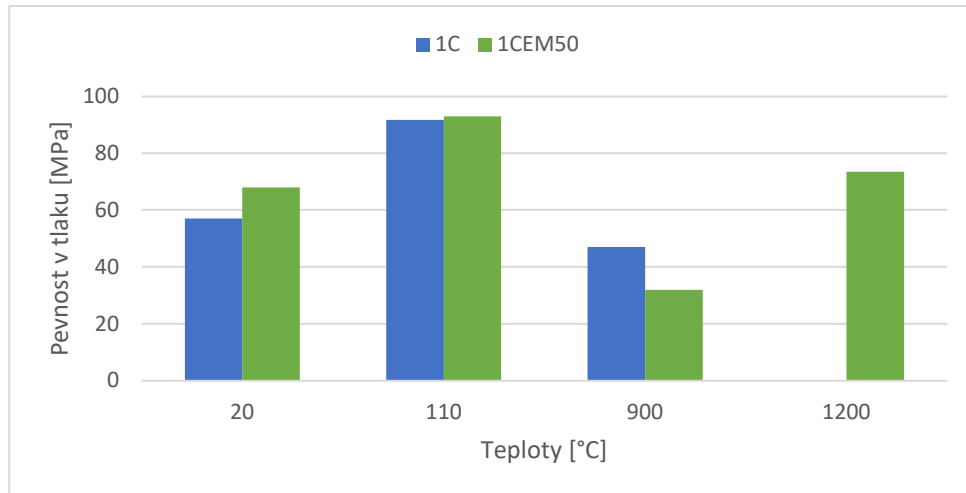


mnohem vyšší pevnosti po temperaci a sušení (okolo 50 MPa). U vzorku s draselným aktivátorem byl viděn stejný trend, za nízkých teplot je pevnost v tlaku menší, ale nejvyšší teplota tento vzorek nerozpraskala a vykazuje poměrně vysokou pevnost. Srovnáním fázové analýzy pojiva 1A a 1AK lze konstatovat, že u vzorku 1AK lze očekávat lepší žáruvzdorné vlastnosti. To je potvrzeno i vyšší stabilitou vzorku z hlediska fázového složení odpovídající teplotě 900 °C (viz XRD měření kapitola 4.3. vzorek 1A,1AK). Výhody draselných aktivátorů v žáru popsal docent Škvára v práci *High-temperature properties of geopolymers based on brown fly ash*. (31)



Graf 2 - Pevnost po 7 d. různé teploty výpalu, sodný a draselný aktivátor, metakaolin

Graf č. 2 (geopolymer z metakaolinu) nám ukazuje stejný jev jako u předchozího. Opět porovnáváme metakaolin s draselným a sodným aktivátorem. Metakaolin vykazuje vyšší celkové pevnosti ve srovnání s popílkem. Největší rozdíl je patrný u netemperovaných vzorků, oproti popílku (cca. 7 MPa) zde pozorujeme pevnosti výrazně vyšší (60-70 MPa). Tento velký rozdíl lze přisoudit mimo jiné i menší velikosti zrna metakaolinu. Na rozdíl od draselného geopolymery připraveného z popílku, v tomto případě nevzniká leucit ani jiné krystalické draselné hlinitokřemičitany s vysokou teplotou tání (viz XRD měření kapitola 4.3. vzorek 1B,1BK). Podobné výsledky byly pozorovány ve studii *Thermal stability of one-part metakaolin geopolymer composites containing high volume of spodumene tailings and glass wool*. (65)

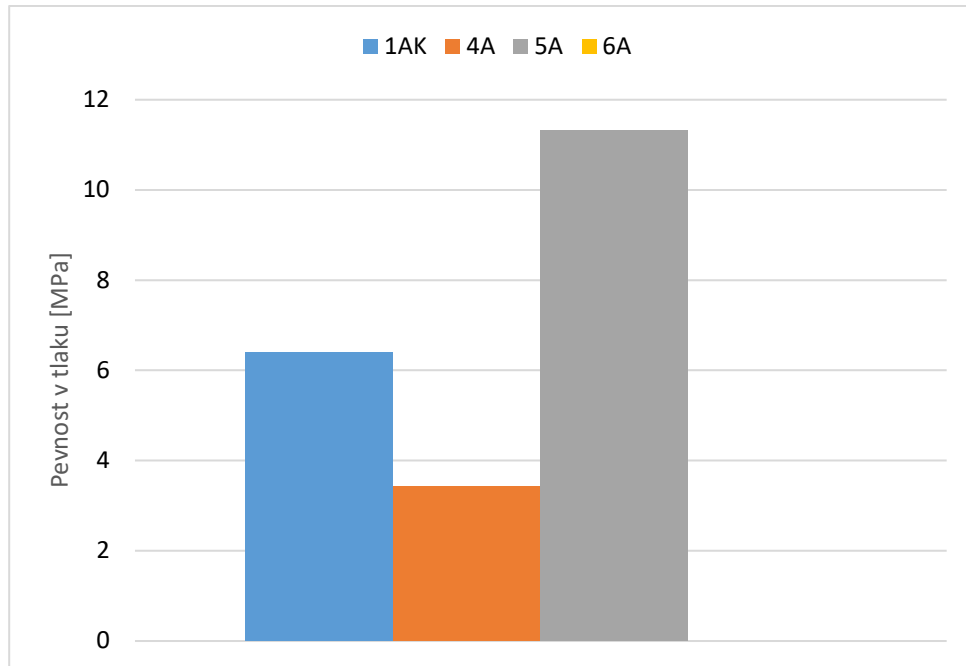


Graf 3 - Pevnost po 7 d. různé teploty výpalu, cement 40,50

Zde v grafu č. 3(cement) porovnáváme dva typy cementu a vidíme dost podobné hodnoty pevnosti v tlaku při laboratorní teplotě a po sušení na 110 °C (cca 90MPa). Při výpalu na 900 °C v cementu dochází k postupnému snižování pevnosti vlivem rozkladu pojivové fáze v důsledku uvolňování chemicky vázané vody u vápenatých hlinitanů. S postupným zvyšováním teploty probíhá kolem teploty 600 °C dekarboxylace uhličitanu vápenatého. Rozpad vzorku 1C při teplotě 1200 °C připisují nižšímu obsahu  $Al_2O_3$  než u 1CEM50. Rozpad struktury u cementových pojiv popsala paní Netopilová ve své knize *Materiály – Stavební materiály*. (66)

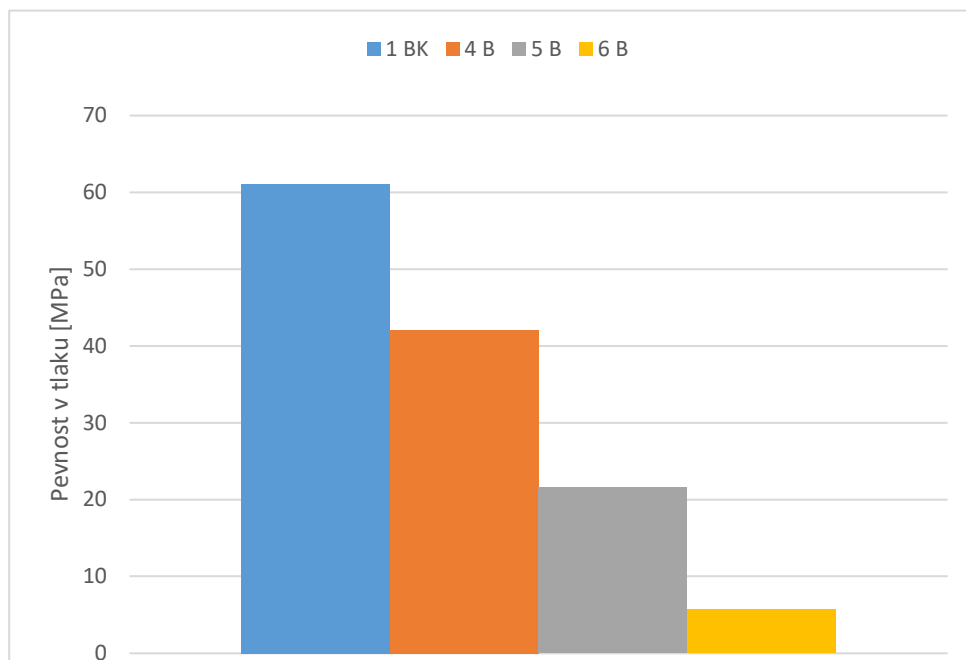
### Pevnosti vzorků s draselným aktivátorem

Následující grafy nám ukazují srovnání pevnosti v tlaku po 7 dnech draselně aktivované kaše a malt tyto vzorky nebyly temperovány a zrály při laboratorních podmínkách.



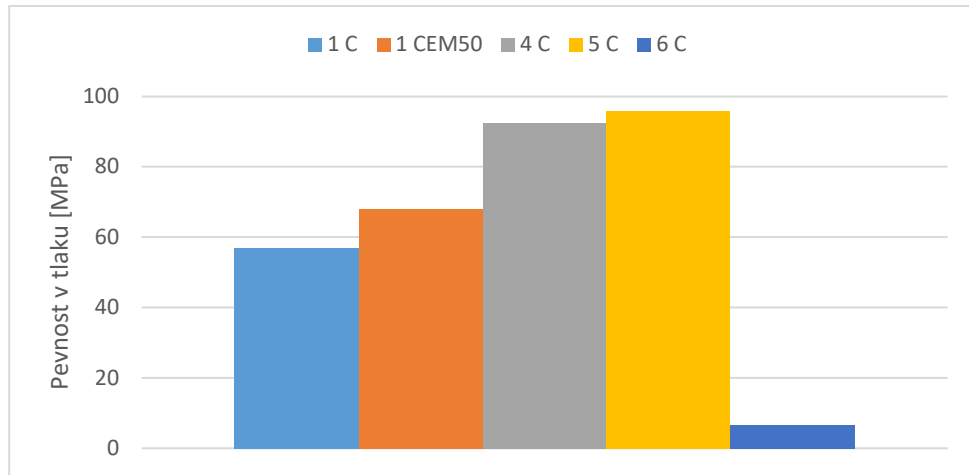
Graf 4 - Pevnost po 7 d. 20 °C, všechny vzorky s draselným aktivátorem, popílek

Graf č. 4 (geopolymer z popílku) nám ukazuje, že u vzorků malt 6A nebyla naměřena žádná pevnost v tlaku. Malta 5A ukazuje nejvyšší pevnosti (cca 11MPa), pevnosti kaše 1AK (cca 6 MPa) a malty 4A (cca 3,5 MPa). (36)



Graf 5 - Pevnost po 7 d. 20 °C, všechny vzorky s draselným aktivátorem, metakaolin

Na grafu č. 5 (geopolymer z metakaolinu) byly pozorovány úbytky pevnosti v tlaku s přidáváním plniva a úbytkem pojiva. Tento trend neodpovídá tomu, co jsem našel v literatuře. (37)

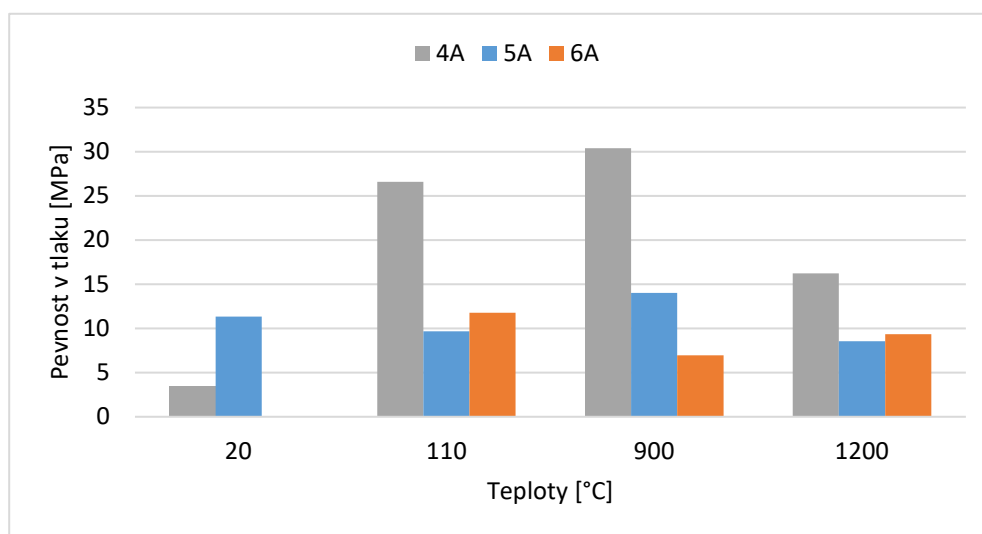


Graf 6 - Pevnost po 7 d. 20 °C, všechny vzorky, cement

Zde v grafu č. 6 (cement) je vidět nárůst pevnosti v tlaku po přidávání plniva. Vzorek 6C, kde bylo schválně mícháno s minimem pojiva vykazuje nejnižší pevnosti v tlaku. (37) (66)

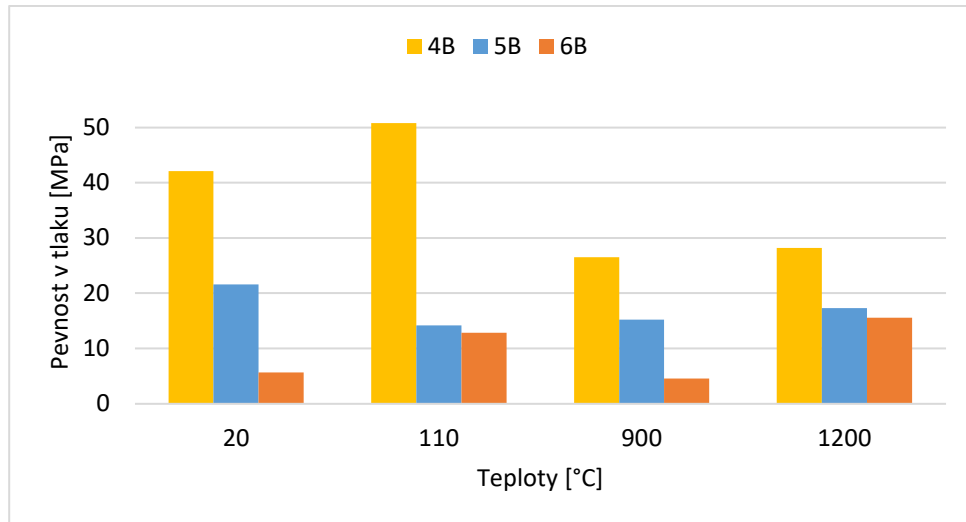
## Pevnost v tlaku vypálených malt se stejným pojivem:

V následujících třech grafech byly porovnávány pouze malty se stejným aktivátorem po 7 dnech zrání. Sloupce s teplotou 20 °C jsou netemperované nesusušené vzorky, ostatní jsem temperoval, sušil a zkoušel, viz. kapitola Popis přípravy vzorků, Metodika zkoušek.



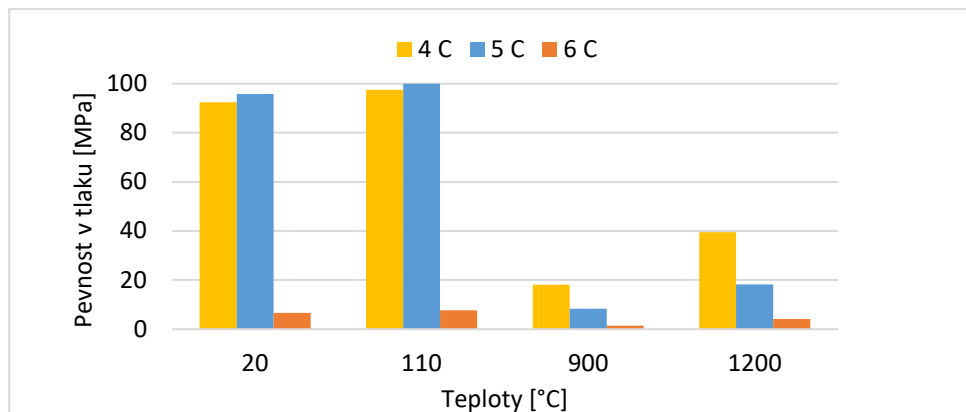
Graf 7 - Pevnost po 7 d. různé teploty výpalu, malty, popílek

Tento graf č.7 (popílek) nám popisuje popílkové malty v různých poměrech k jejich pojivu, nejlépe ze všech vyšla směs popílku se spojením s lupkem a vysokým množstvím pojiva, dosahuje dokonce vyšších pevností po výpalu než po temperaci až 30 MPa. Vzorek 5A, tedy popílek, kde jsem použil jako plnivo karbid křemíku, vykazuje nejrovnoměrnější pevnosti napříč výpaly, ale u tohoto vzorku jsem pozoroval největší expanzi, viz literatura. (67) (30) (36)



Graf 8 - Pevnost po 7 d. různé teploty výpalu, malty, metakaolin

Zde na grafu č.8 (metakoalin) byly pozorovány nejvyšší pevnosti u vzorků míchaných v poměru 50 % pojiva a 50 % plniva 4B. Nejhorší pevnosti byly naměřeny u míchání s nejmenším množstvím pojiva (15% pojiva, 85% plniva) 6B. Klesání pevnosti po výpalu je normální a popsáno v literatuře. (37)

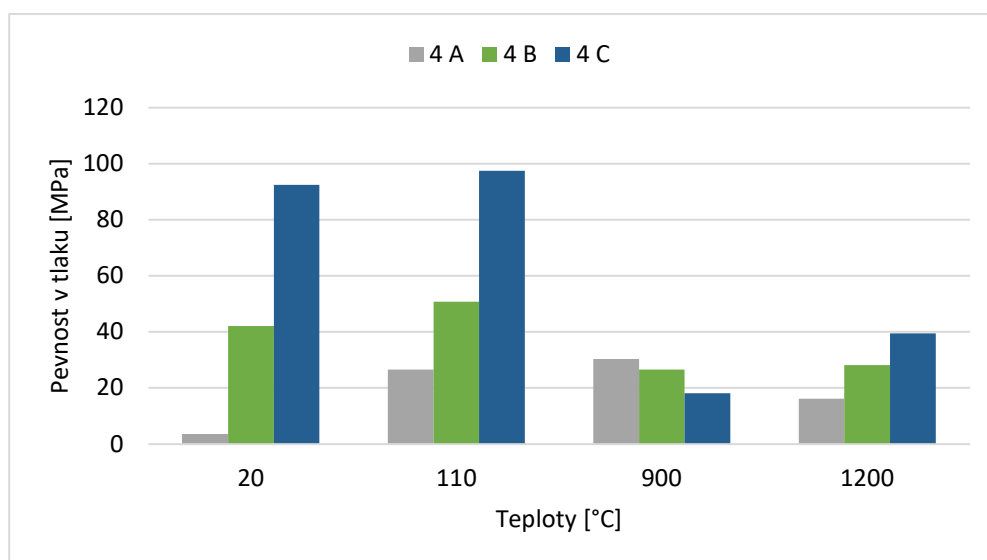


Graf 9 - Pevnost po 7 d. různé teploty výpalu, malty, cement

Na tomto grafu č.9 (cement) byl zřejmý trend, že referenční cementové vzorky ztrácí většinu své pevnosti v tlaku při výpalu na 900 °C, jak je popsáno v literatuře. (66) Nepatrný nárůst pevnosti u vzorků po výpalu na 1200 °C byl vysvětlen strukturálními změnami ve vzorku. V práci paní Netopilové *MATERIÁLY, Stavební materiály* jsem nenašel vysvětlení tohoto jevu. (66)

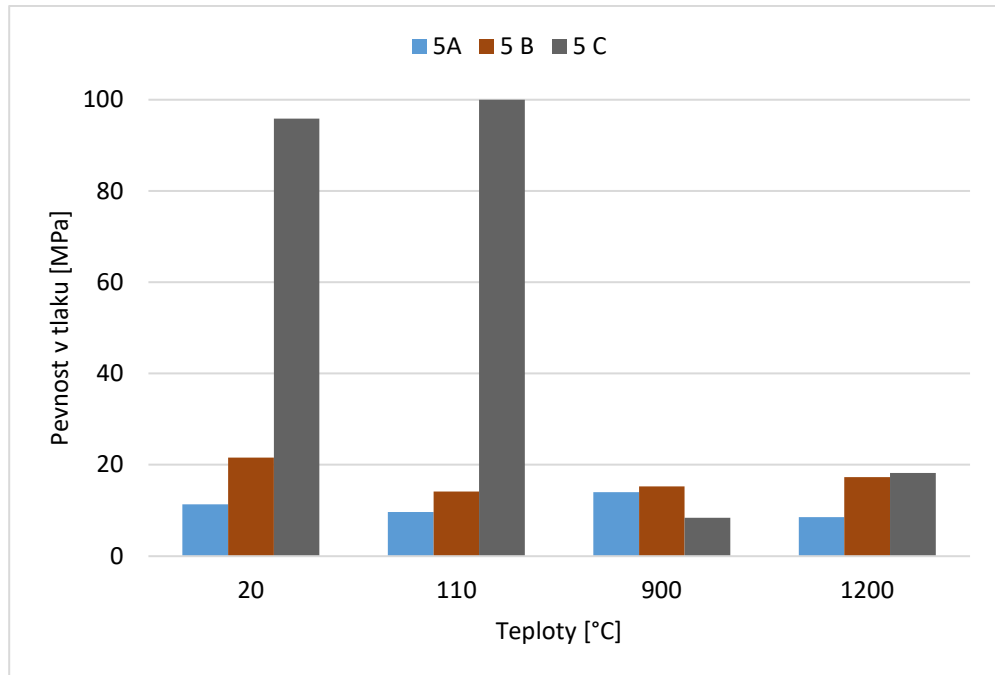
## Pevnost v tlaku vypálených malt s různým pojivem:

V grafech níže bude ukázáno, jaké pevnosti dosahovaly zatvrdlé kaše se stejným množstvím plniva, ale jiným pojivem (popílek, metakaolin, cement). Série č. 4 byla míchána 50 % pojiva a 50 % plniva (lupek), č. 5 byl poměr stejný ale změnilo se plnivo na karbid křemíku. U série č. 6 byl poměr 85% plniva (lupek) 15% pojiva. Všechny vzorky byly temperovány na 80 °C 24 hodin (kromě hodnot 20 °C, tyto vzorky zrály v laboratorních teplotách).



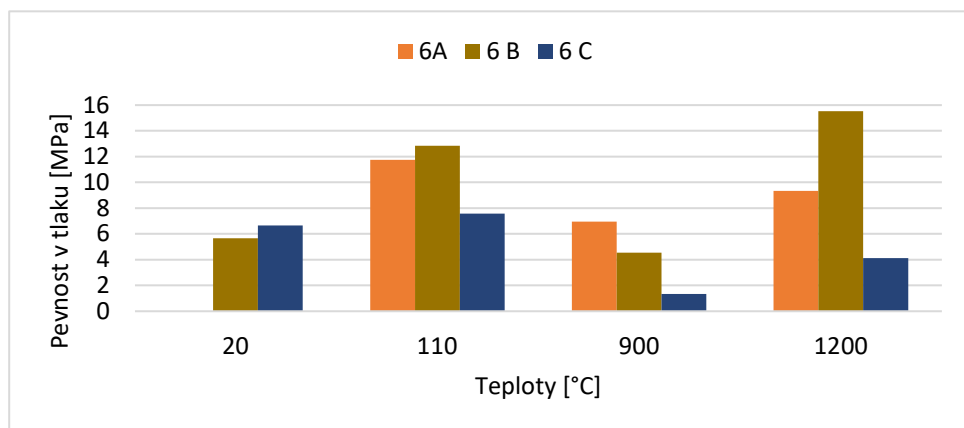
Graf 10 - Pevnost po 7 d. různé teploty výpalu, malty, různá pojiva

Byly pozorovány série s větším množstvím pojiva ve spojení s lupkem jako plnivem. Samozřejmě cementové vzorky 4C jsou oproti netemperovaným alkalicky aktivovaným vzorkům 4A,4B mnohonásobně pevnější. (67) (30)



Graf 11 - Pevnost po 7 d. různé teploty výpalu, malty, různá pojiva

V tomto grafu č.11 byly porovnávány série, kde bylo použito jako plnivo karbid křemíku, cementové série 5C vykazuje výrazně vyšší pevnosti v 20 °C a po sušení při vyšších teplotách vidíme hluboký propad v pevnosti u cementu, ale alkalicky aktivované vzorky 5A,5B drží svoji pevnost v celém rozsahu sledovaných teplot. (67) (30)



Graf 12 - Pevnost po 7 d. různé teploty výpalu, malty, různá pojiva

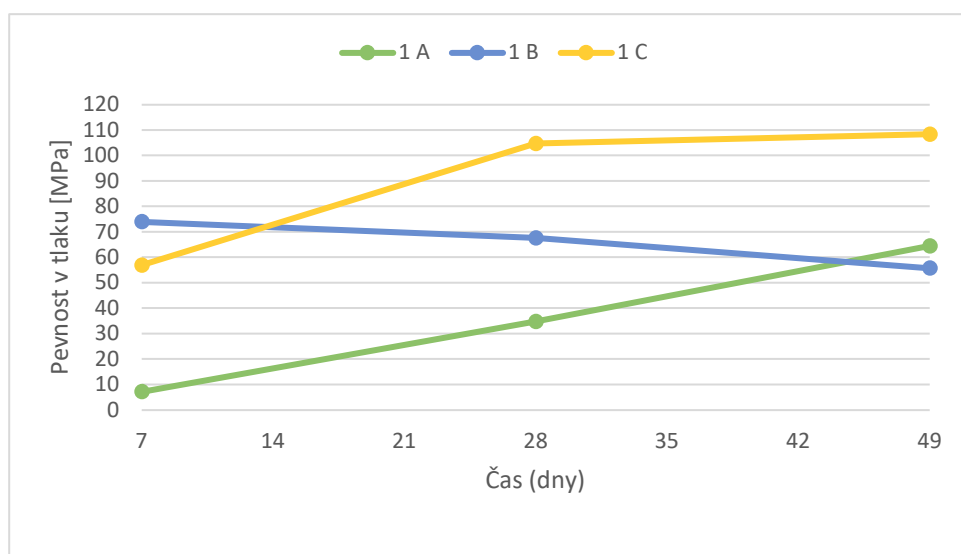
Tento graf č.12 srovnává série s nejmenším množstvím pojiva a jako plnivo zde bylo užito lupku. Vzorek s popínkem 6A vůbec neztvrdl bez temperace. V tomto malém množství pojiva začínají alkalicky aktivované vzorky 6A,6B vykazovat lepší



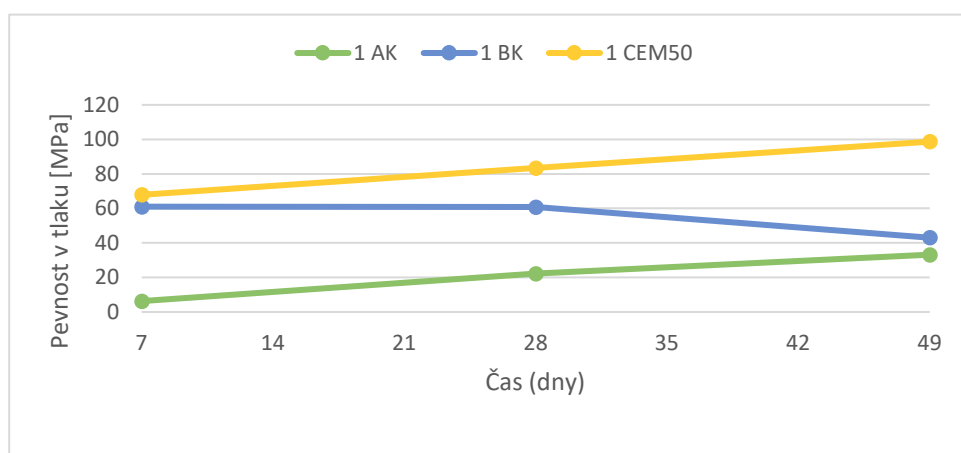
výsledky už po temperaci a sušení než cementové 6C, tento trend se drží i při vyšších teplotách. (67) (30) (66)

### Pevnost v tlaku kaší v čase:

Následující dva grafy popisují vývoj pevnosti v čase zatvrdlých kaší s různými pojivy. Tyto vzorky nebyly temperovány a zrály při 20 °C v laboratorních podmínkách.



Graf 13 - Vývoj pevnosti v čase, kaše, sodné a cementové pojivo



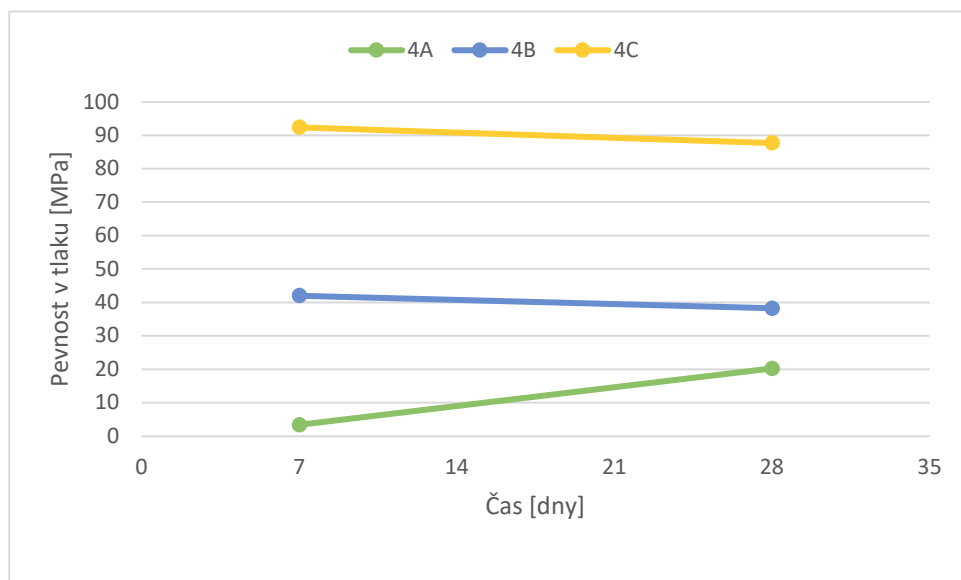
Graf 14 - Vývoj pevnosti v čase, kaše, draselné a cementové pojivo

V grafech 13 a 14 byly zaznamenány pevnosti kaší v čase. Cementové kaše 1C a 1CEM50 mají mnohem větší narůst pevnosti v kaše, což se dalo očekávat. (66) Naopak u vzorků s metakaolinem byl pozorován pokles pevnosti v čase. Toto bylo

vysvětleno chemickým smrštěním v důsledku příliš jemného mletí metakaolinu a postupného namáhání vnitřní struktury tahovými silami. Vzorky s popílkem mají stabilní nárůst v čase a sodný aktivátor vykazuje výrazně lepší výsledky než draselný. Tyto pozorování se shodují s pozorováními R. Šulce v jeho dizertační práci *Vliv přísad a příměsí na hodnoty fyzikálně mechanických a chemických vlastností POPbetonu*. (67)

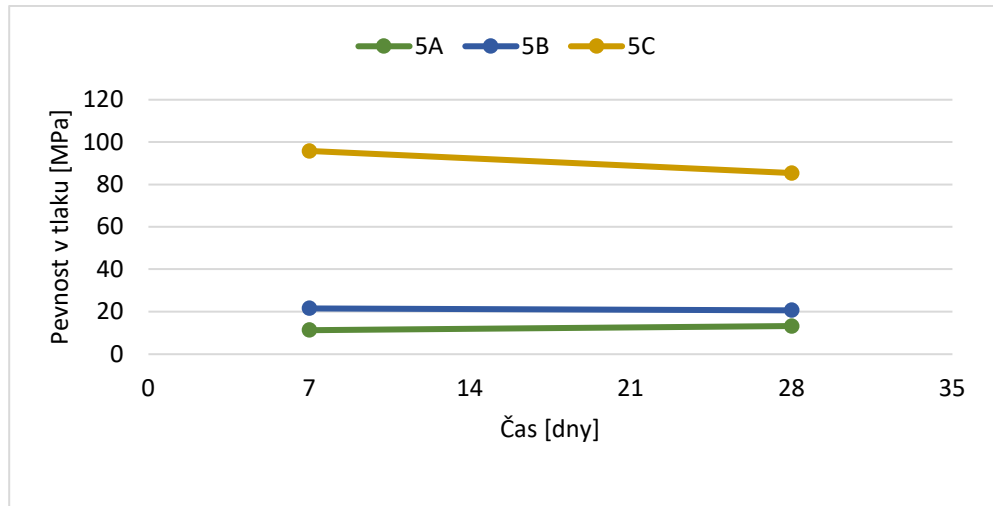
### **Pevnost v tlaku malt v čase:**

Tyto grafy zaznamenávají vývoj pevnosti v čase malt s různým pojivem a plnivem. Malty zrály v laboratorních podmínkách bez teploty.



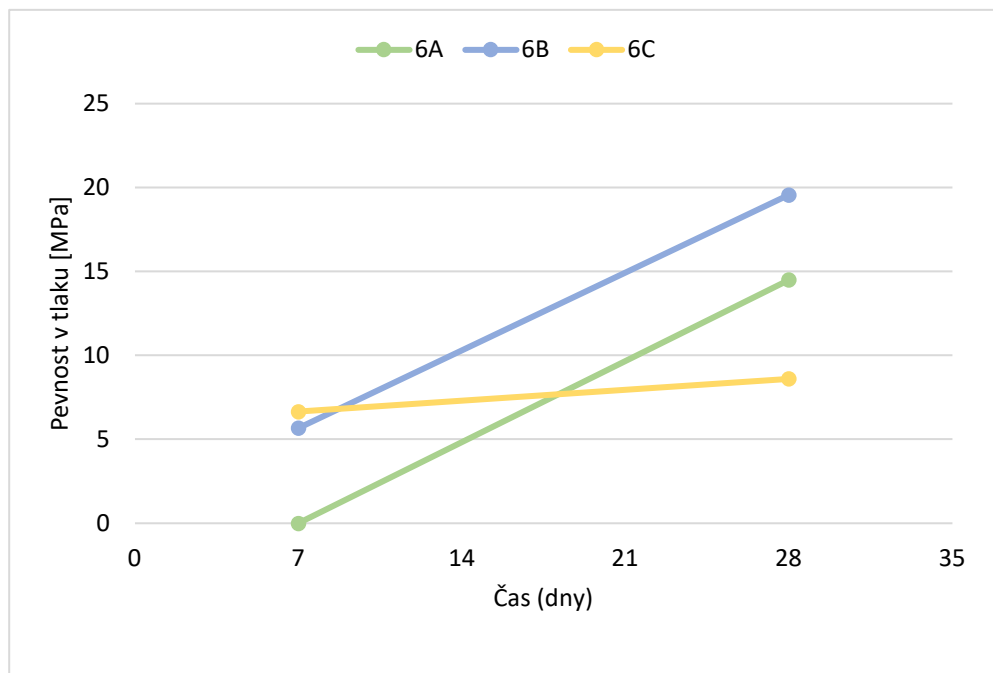
*Graf 15 - Vývoj pevnosti v čase, malty, draselné a cementové pojivo*

Graf č. 15 vykresluje pevnosti v čase série 4, toto měření kopíruje trend, viz. kaše. Jediné, co je zde odlišné jsou vzorky 4C, které vykazují nepatrný pokles pevnosti. Tento jev může být způsoben chybou měření, jelikož pokles pevnosti je minimální. (66)



Graf 16 - Vývoj pevnosti v čase, malty, draselné a cementové pojivo

Graf č. 16 ukazuje, že výměna plniva za karbid křemíku ustálil pevnost, která se v průběhu času výrazně neměnila. U cementových vzorků 5C vidíme stejný propad jako u 4C. Vzorky 5A expandovali přesně, jak bylo předpokládáno. Jejich expanze (viz příloha fotodokumentace – obrázek č. 14) negativně ovlivnila výsledky pevnostní zkoušek. Tuto reakci popisuje patent viz. kapitola 2.3.1. Popílký- Využití popílů. (66)



Graf 17 - Vývoj pevnosti v čase, malty, draselné a cementové pojivo

V grafu č.17 byly srovnávány malty podobné středně cementovým MCC žárobetonům. Bylo sníženo množství pojiva na 15 %. Vzorek 6A, na kterém se mi nepodařilo naměřit po sedmi dnech žádnou pevnost, získal po 28 dnech poměrně

vysokou pevnost v tlaku (cca 14,5 MPa). Cementové vzorky 6C vykazují nárůst pevnosti, ale ze všech tří testovaných sérií ve sníženém množství pojiva pozorujeme nejhorší pevnosti. Anomálie tohoto měření jsou vzorky 6B tedy metakolin. Jako jediné ze všech vzorků s metakolinem byl měřen nárůst pevnosti. Takovéto chování metakolinových pojiv jsem nedohledal v žádném odborném článku či literatuře.

## 4.2. Pevnost v ohybu za zvýšené teploty

### 4.2.1. Pevnost v ohybu při teplotě 900 °C

Byla provedena zkouška pevnosti v ohybu za zvýšené teploty trámků. Trámky měly rozměry 40x40x160 mm. Zkoušky byly prováděny pouze pro vybrané vzorky.

Tabulka 21 - Pevnosti v ohybu teplota 900 °C

Typ vzorku	vzorek	F	$\sigma_{\text{ohyb}}$	poznámka
Malta	4A	>2222 N	>6,5 MPa	vzorek „teče“
Malta	4B	>2328 N	>6,9 MPa	vzorek „teče“
Malta	4C	977 N	2,9 MPa	vzorek „neteče“
Kaše	1C	206 N	0,6 MPa	Vzorek „neteče“
Kaše	1A	-	-	vzorek praskl, pevnost neměřitelná
Kaše	1AK	-	-	vzorek praskl, pevnost neměřitelná
Kaše	1B	-	-	vzorek praskl, pevnost neměřitelná
Kaše	1BK	-	-	vzorek praskl, pevnost neměřitelná

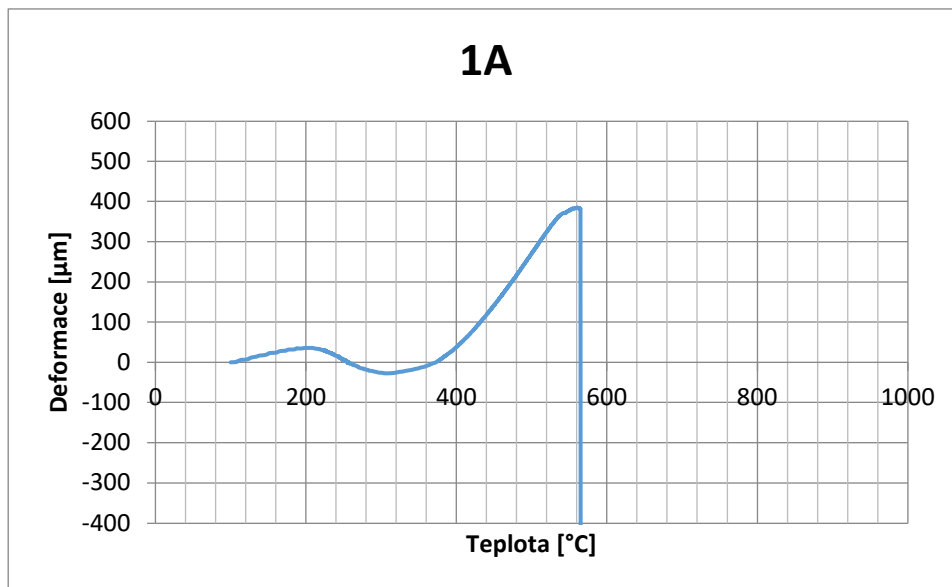
Bylo pozorováno u některých vzorků, že praskly už při nárůstu teploty a nebylo tedy možné měřit pevnost vzorku při 900 °C, toto bylo pozorováno u všech alkalicky aktivovaných kaších. Tento trend je k nalezení v literatuře. (68) U vzorků, které dosáhly požadované teploty a nepraskly, byla naměřena po 1 hodině pevnost v ohybu za zvýšené teploty. U vzorků 4A,4B byla zaznamenána plastická deformace a tudíž

nebylo možné vzorek zlomit, viz. příloha – fotografická dokumentace, obrázek č. 26,27. Jediné vzorky, které bylo možné zlomit a naměřit maximální sílu F byly referenční cementová tělesa 1C kaše a 4C malta.

Tento problém s plastickou deformací a „tečením“ vzorků by se dal vyřešit menšími průřezy těles (25x25x160 mm) a vyšší rychlostí zatěžování.

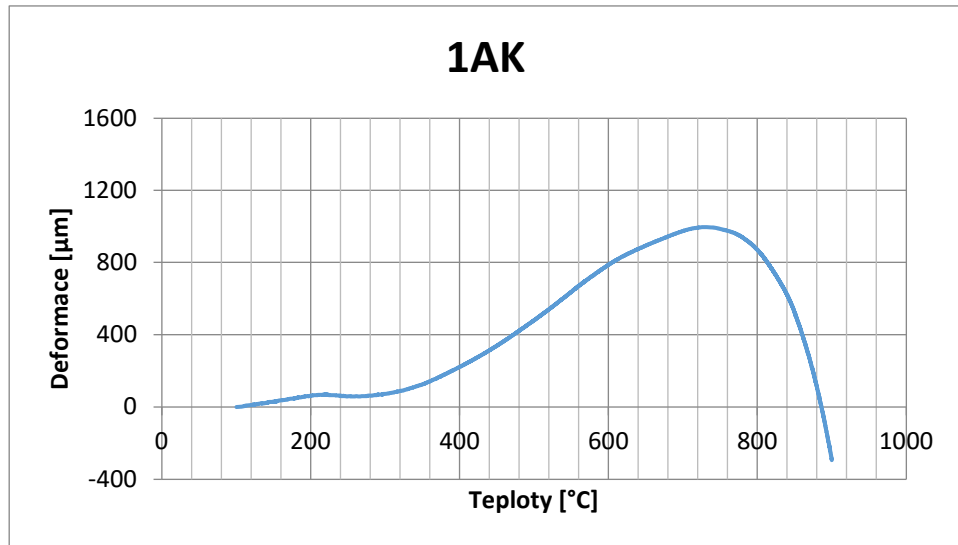
#### 4.2.2. Závislost průhybu vzorku na teplotě

Na těchto grafech byla porovnána deformace zkušebních těles v závislosti na vzrůstající teplotě a napětí. Vynášená závislost se bere od centrické síly na prvek. Křivky mají různý charakter, toto je způsobeno rozdílem v teplotní roztažnosti materiálů, fázových přeměn nevratných a vratných, slinování, probíhajících chemických reakcí za vysokých teplot a míry plastické, elastické deformace. Vzestupná část je daná teplotní roztažností materiálu, sestupná tam, kde dochází k plastické deformaci a tvorbě tavenin.



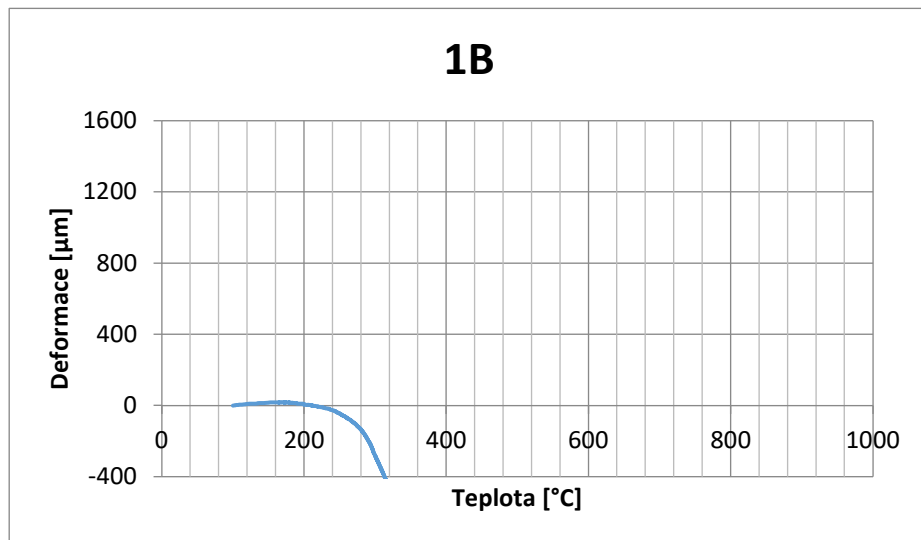
Graf 18 - Pevnost v ohybu za zvýšené teploty, kaše, trámek, sodný aktivátor, popílek 1A

V grafu č. 18 pozorujeme deformaci tělesa 1A do cca 570 °C v tuto chvíli byl naměřen zlom vzorku.



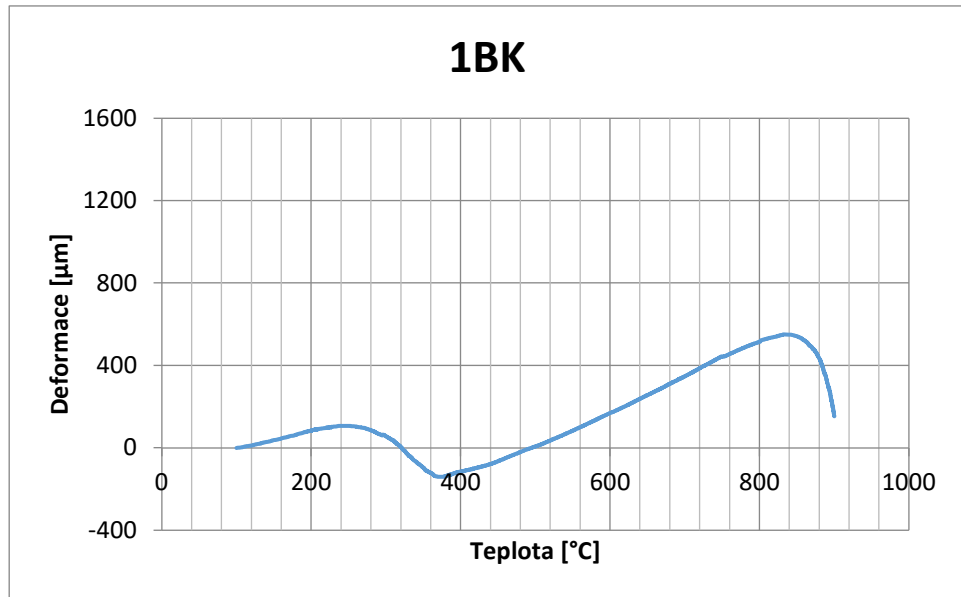
Graf 19 - Pevnost v ohybu za zvýšené teploty, kaše, trámek, draselný aktivátor, popílek 1AK

Na grafu č. 19 vidíme nárůst deformace do 725 °C a následně se deformace začíná chovat plasticky. V porovnání se vzorkem 1A tento vzorek vykazuje lepší vlastnosti v žáru.



Graf 20 - Pevnost v ohybu za zvýšené teploty, kaše, trámek, sodný aktivátor, metakaolin 1B

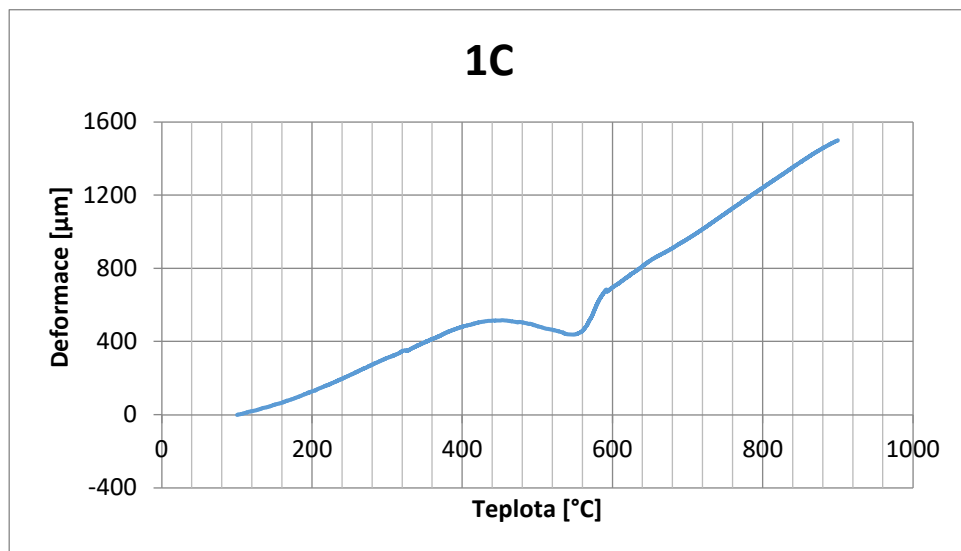
Vzorek 1B byl měřen na grafu č.20, toto těleso bylo už z výroby hodně porézní a proto se rozpadlo poměrně brzy.



Graf 21 - Pevnost v ohybu za zvýšené teploty, kaše, trámek, draselný aktivátor, metakaolin 1BK

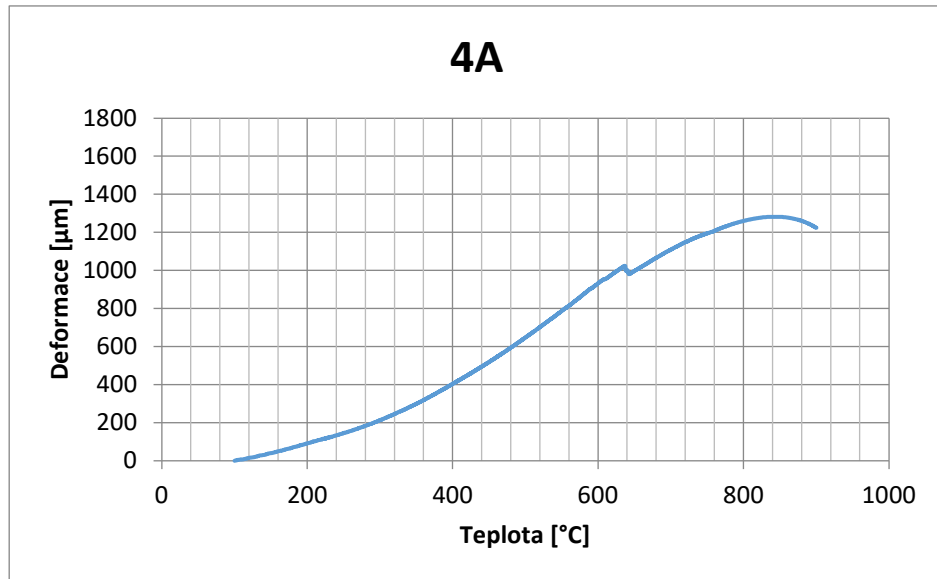
Na grafu č. 21 bylo naměřeno plastické chování už při 250 °C, po dalším zahřívání v teplotě 370 °C byla pozorována změna deformace na lineární. Na plastickou se opět změnila při 840 °C.

Vzorky s draselným pojivem se zdá, že tečou méně, resp. později než vzorky s pojivem sodným. Nejspíš kvůli nižší viskozitě tavenin či nižšímu eutektiku v systému.



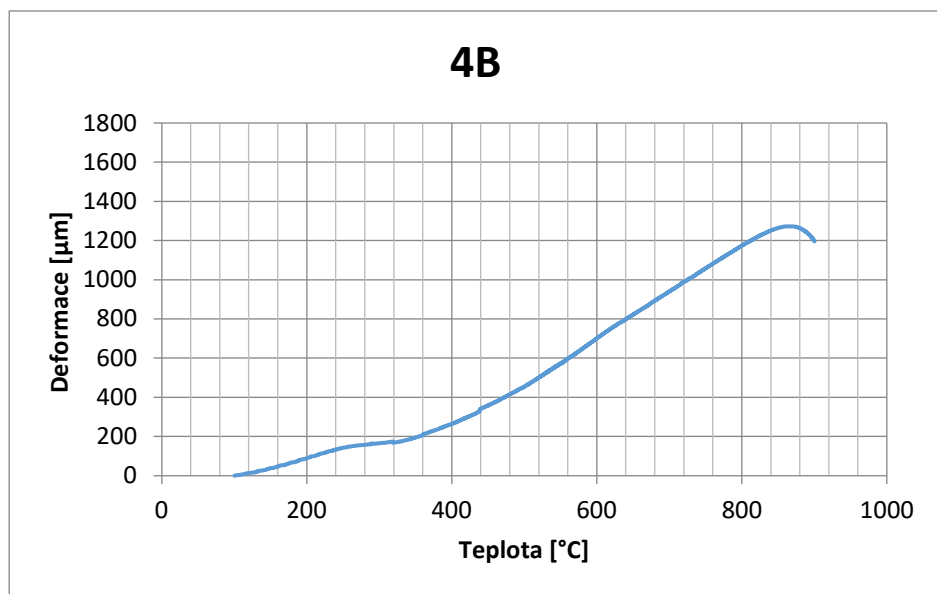
Graf 22 - Pevnost v ohybu za zvýšené teploty, kaše, trámek, cement 1C

U kaše 1C bylo pozorováno, že do teploty 900 °C nedochází k plastické deformaci. Okolo teploty 550 °C byla ve vzorku naměřena malá dílčí deformace, která neznemožnila další zatěžování.



Graf 23 - Pevnost v ohybu za zvýšené teploty, malta, trámek, draselný aktivátor, popílek 4A

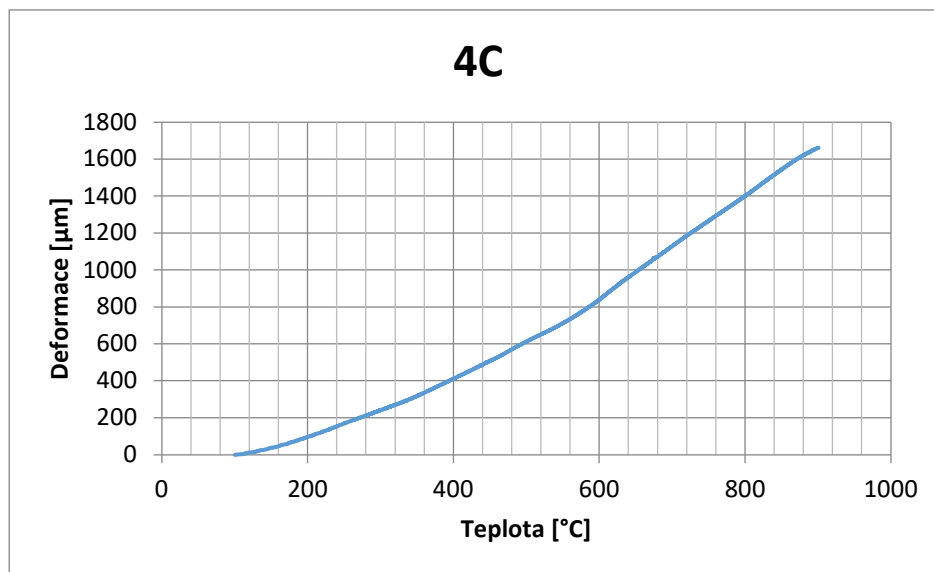
Na grafu č. 23 byl pozorován stabilní nárůst deformace, plastická deformace nastala při teplotě 850 °C, a proto se nedal vzorek zlomit.



Graf 24 - Pevnost v ohybu za zvýšené teploty, malta, trámek, draselný aktivátor, metakaolin 4B

Graf č. 24 byl měřen podobný průběh jako u tělesa 4A.





Graf 25 - Pevnost v ohybu za zvýšené teploty, malta, trámeč, cement 4C

Na grafu č. 25 byl pozorovaný stejný trend jako u tělesa 1C. Při stoupající teplotě na 900 °C nedochází k plastické deformaci.

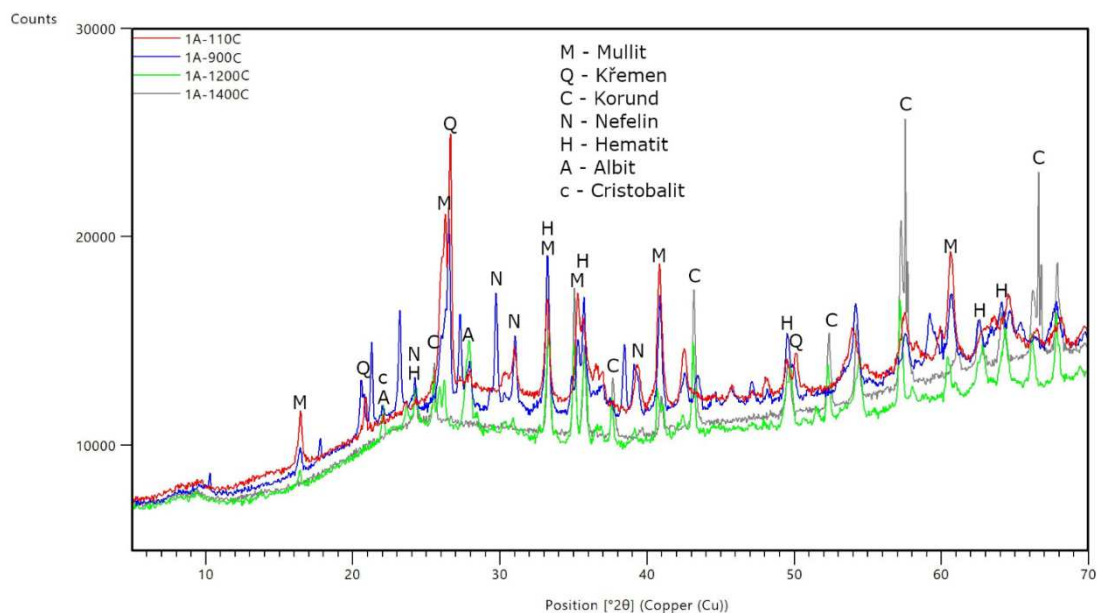
### 4.3. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Výsledky fázové analýzy zatvrdlých vzorků po zkouškách pevnosti jsou diskutovány níže.

#### Vzorek 1A

Tabulka 22 - XRD, 1A, různé teploty výpalu, procentuální zastoupení minerálů

Minerál	Označení prvku/výpalová teplota			
	1A/110°C	1A/900°C	1A/1200°C	1A/1400°C
Mullit	79%	39%	25%	
Křemen	17%	14%		
Hematit	2%	10%	15%	25%
Albit	2%	8%	34%	
Sanidin	stopy			
Nefelín		29%		
Korund			25%	75%
Cristobalit			1%	



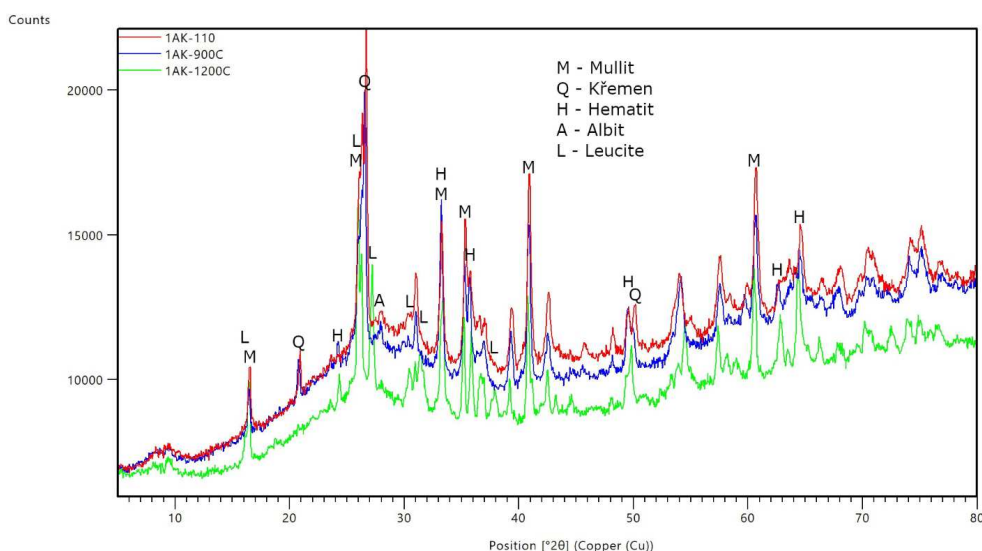
Obrázek 8 - XRD, 1A, různé teploty výpalu

Semikvantitativní analýza krystalického podílu sodného geopolymeru připraveného z vysokoteplotního popílku, který byl vysušen na teplotu 110°C ukázala, že hlavní krystalickou fází je mullit, dále pak křemen a minoritně jsou zastoupeny hematit a sodný živec (albit). Výpalem tohoto geopolymeru nad 900°C dochází pravděpodobně k reakci  $\text{Na}^+$  iontů s mullitem za vzniku sodných živců – nefelínu, popř. albitu. Při teplotě 1200°C narůstá podíl albitu a nefelín již ve vzorku identifikován nebyl. Nad teplotu 1400°C je ve vzorku přítomen pouze krystalický korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a hematit, majoritně je pak ve vzorku zastoupena amorfní skelná fáze. S rostoucí teplotou klesá podíl amorfní fáze, jejíž množství není v tabulce semikvantitativní analýzy zohledněno.

## Vzorek 1AK

Tabulka 23 - XRD, 1AK, různé teploty výpalu, procentuální zastoupení minerálů

Minerál	Označení prvku/výpalová teplota		
	1AK/110°C	1AK/900°C	1AK/1200°C
Mullit	77%	70%	60%
Křemen	18%	21%	
Hematit	2%	8%	9%
Albit	stopy možné	1%	
Sanidin	2%		
Korund			stopy
Anatas		stopy	
Leucit			31%



Obrázek 9 - XRD, 1AK, různé teploty výpalu

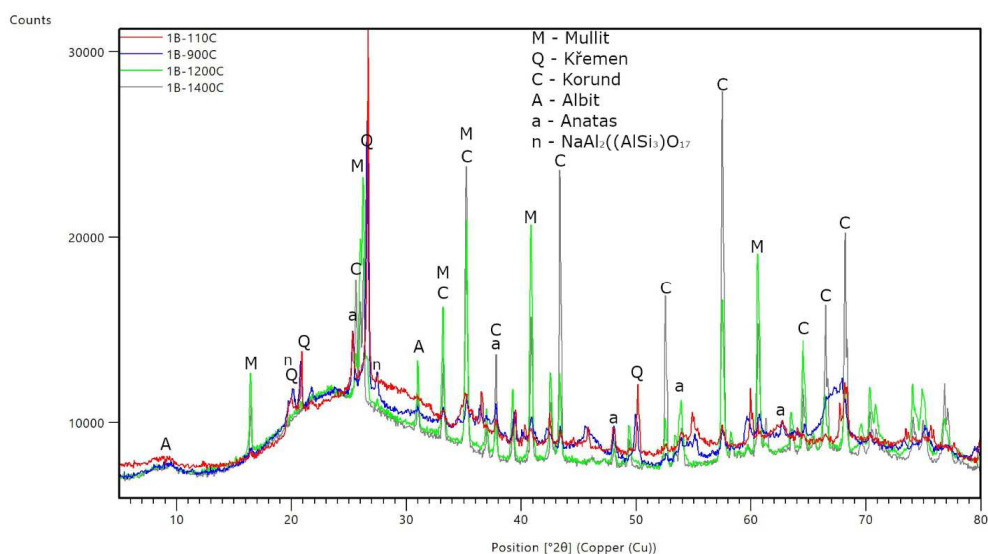
Semikvantitativní analýza krystalického podílu draselného geopolymery připraveného z vysokoteplotního popílku, který byl vysušen na teplotu 110°C ukázala, že hlavní krystalickou fází je opět mullit, dále pak křemen a minoritně jsou zastoupeny hematit a draselný živec (sanidin) a stopy albitu. K výraznější změně složení tohoto geopolymery dochází až nad teplotou 1200°C, která je spojena se vznikem leucitu (draselný hlinito-křemičitan). Leucit je minerál, který má teplotu tání 1686 °C a je tedy žádoucím minerálem z hlediska žárovzdorných vlastností materiálů. (1) Srovnáním fázové analýzy pojiva 1A a 1AK lze konstatovat, že u vzorku 1AK lze očekávat lepší žárovzdorné vlastnosti. To je potvrzeno i vyšší stabilitou vzorku

z hlediska fázového složení odpovídající teplotě 900°C. Toto je hlavní důvod, proč jsem se rozhodl použít pro tvorbu malt draselných aktivátor. S rostoucí teplotou klesá podíl amorfni fáze, jejíž množství není v tabulce semikvantitativní analýzy zohledněno.

## Vzorek 1B

Tabulka 24 - XRD, 1B, různé teploty výpalu, procentuální zastoupení minerálů

Minerál	Označení prvku/výpalová teplota			
	1B/110°C	1B/900°C	1B/1200°C	1B/1400°C
<b>Křemen</b>	85%	87%	2%	
<b>Anatas</b>	15%	13%		
<b>Na Al<sub>2</sub>( ( AlSi<sub>3</sub> ) O<sub>11</sub> )</b>	stopy	stopy		
<b>Mullit</b>	stopy	stopy	83%	49%
<b>Corund</b>	stopy	stopy	15%	51%
<b>Cristobalit</b>		stopy		



Obrázek 10 - XRD, 1B, různé teploty výpalu

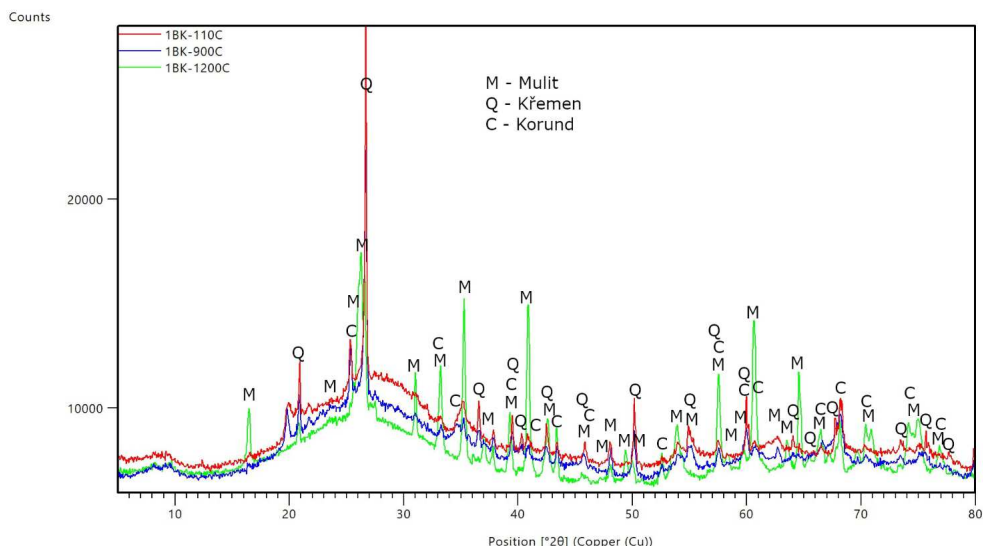
Semikvantitativní analýza krystalického podílu sodného geopolymery připraveného z metakaolinitu, který byl vysušen na teplotu 110°C ukázala, že hlavní krystalickou fází je křemen. Majoritně je v tomto vzorku zastoupen amorfni podíl, což lze usuzovat z fázové analýzy vstupního metakaolinitu L05, který obsahuje x % SiO<sub>2</sub>. Vzorek dále obsahuje stopové množství mullitu, korundu a Na-Al fáze. Nad teplotu 1200°C dochází k fázové přeměně přítomných křemičitanů a hlinitokřemičitanů na

krystalický mullit, dále pak vzniká korund. S rostoucí teplotou opět klesá podíl amorfni fáze, jejíž množství není v tabulce semikvantitativní analýzy zohledněno.

## Vzorek 1BK

Tabulka 25- XRD, 1BK, různé teploty výpalu, procentuální zastoupení minerálů

Minerál	Označení prvku/výpalová teplota		
	1BK/110°C	1BK/900°C	1BK/1200°C
<b>Křemen</b>	86%	86%	11%
<b>Anatas</b>	14%	14%	
<b>Na Al2( ( AlSi3 ) O11 )</b>	stopy		
<b>Mullit</b>	stopy		80%
<b>Korund</b>	stopy	stopy	9%
<b>Hematit</b>		stopy	



Obrázek 11 - XRD, 1BK, různé teploty výpalu

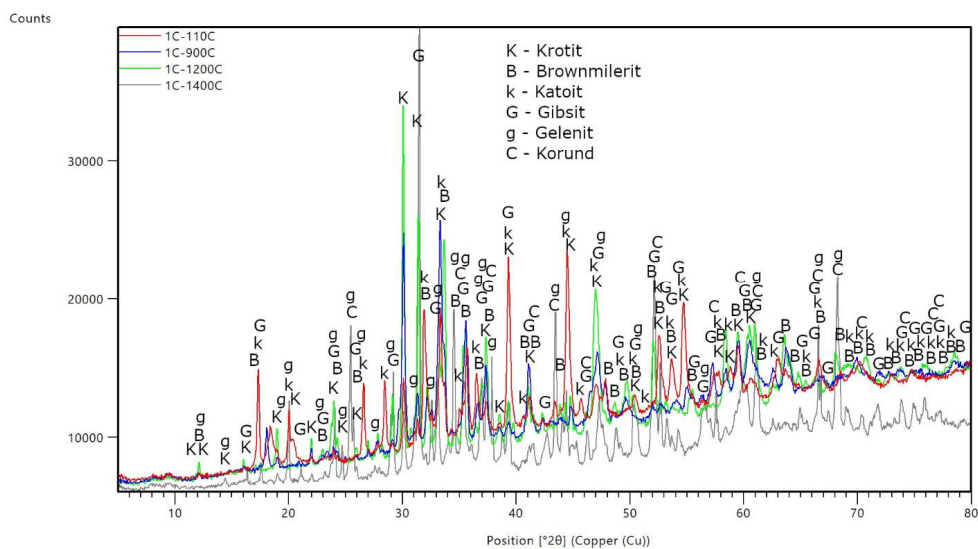
Semikvantitativní analýza krystalického podílu draselného geopolymeru připraveného z metakaolinitu, který byl vysušen na teplotu 110°C ukázala srovnatelné složení se sodným geopolymerem. Hlavní krystalickou fází je opět křemen, vzorek dále obsahuje stopové množství mullitu, korundu a Na-Al fáze. Majoritně je v tomto vzorku zastoupen amorfni podíl. Nad teplotu 1200°C dochází k fázové přeměně přítomných křemičitanů a hlinitokřemičitanů na krystalický mullit, dále pak vzniká korund. S rostoucí teplotou opět klesá podíl amorfni fáze, jejíž množství není v tabulce semikvantitativní analýzy zohledněno. Na rozdíl od

draselného geopolymery připraveného z popílku, v tomto případě nevzniká leucit ani jiné krystalické draselné hlinitokřemičitany s vysokou teplotou tání (jako je např. kalsilit).

## Vzorek 1C

Tabulka 26 - XRD, 1C, různé teploty výpalu, procentuální zastoupení minerálů

Minerál	Označení prvku/výpalová teplota			
	1C/110°C	1C/900°C	1C/1200°C	1C/1400°C
<b>Krotit</b>	16%	54%	67%	8%
<b>Brownmillerit</b>	15%	27%	29%	
<b>Katoit</b>	55%			
<b>Gibbsit</b>	14%			
<b>Ca<sub>12</sub> Al<sub>14</sub> O<sub>33</sub></b>		19%		
<b>Ca<sub>3</sub> Al<sub>2</sub> O<sub>6</sub></b>			4%	
<b>Cristobalit</b>			stopy	stopy
<b>Grossit</b>				40%
<b>Gehlenit</b>				39%
<b>Korund</b>				13%



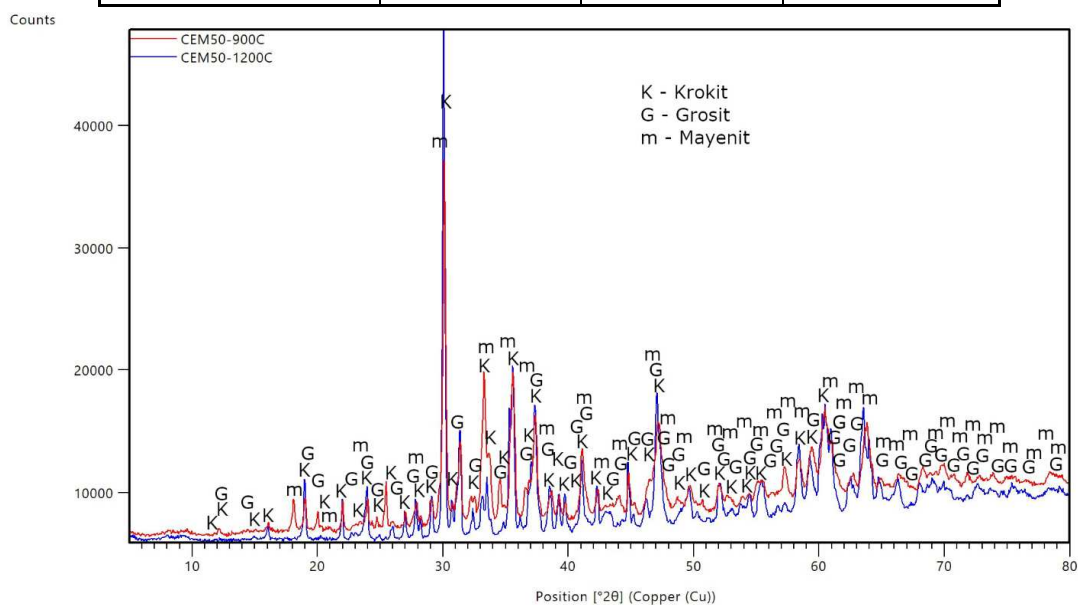
Obrázek 12 - XRD, 1C, různé teploty výpalu

Semikvantitativní analýza krystalického podílu hlinitanového cementu, který byl vysušen na teplotu 110°C ukázala, že hlavní krystalické fáze jsou katoite, brownmillerit, krotit a gibbsit. Při teplotě 1400°C vznikají vysokoteplotní fáze jako jsou grossit, gehlenit a korund. S rostoucí teplotou opět klesá podíl amorfní fáze, jejíž množství není v tabulce semikvantitativní analýzy zohledněno.

## Vzorek 1CEM50

Tabulka 27 - XRD, 1CEM50, různé teploty výpalu, procentuální zastoupení minerálů

Minerál	Označení prvku/výpalová teplota		
	1CEM50/110°C	1CEM50/900°C	1CEM50/1200°C
<b>Krotit</b>	77%	70%	91%
<b>Grossit</b>	8%	11%	6%
<b>Ca<sub>12</sub> Al<sub>14</sub> O<sub>33</sub></b>		15%	
<b>Gehlenit</b>	3%	4%	
<b>Grossulár</b>			3%
<b>Cristobalit</b>			stopy
<b>Ca<sub>3</sub> Al<sub>2</sub> O<sub>6</sub></b>	4%		
<b>Larnit</b>	stopy		
<b>Brownmillerit</b>	9%		



Obrázek 13 - XRD, 1CEM50, různé teploty výpalu

Semikvantitativní analýza krystalického podílu hlinitanového cementu s vyšším podílem  $Al_2O_3$ , který byl vysušen na teplotu  $110^\circ C$  ukázala, že hlavní krystalické fáze jsou krotit, brownmillerit, grossit, gehlenit a gibbsit. Jediná nová krystalická fáze objevující se při vyšších teplotách je v minoritním množství grossular. S rostoucí teplotou opět klesá podíl amorfní fáze, jejíž množství není v tabulce semikvantitativní analýzy zohledněno.



## 5. Závěr

V této práci byla vypracována rešerše na témata alkalická aktivace, žárovzdorné materiály a metodika jejich zkoušení. Materiálů na daná témata bylo dost, jak v domácí, tak v zahraniční literatuře.

V experimentu bylo navrženo složení žárovzdorných kaší na bázi alkalicky aktivovaných materiálů. Zkoušky pevnosti v tlaku i semikvantitativní analýza krystalického podílu ukázaly výhodnější vlastnosti kaší na draselné bázi.

Malty byly míchány s různým množstvím pojiva a plniva. Nejlépe ze všech vzorků vycházely předávkované směsi draselným pojivem s použitím lupku jako plniva. Karbid křemíku negativně reagoval s popílkem a docházelo k nechtěné expanzi.

Metodika vyhodnocování žárovzdorných materiálů byla v této práci s ohledem na rozsah a časové možnosti značně omezena. Stěžejní zkouškou celého experimentu byla pevnost v ohybu za zvýšené teploty s postupným zaznamenáváním deformací. Pro důkladnější znalost procesů a dosažených výsledků by měly být vzorky testovány větším množstvím zkoušek a analýz.

Tímto byly vytyčené cíle splněny. Bakalářská práce podává informace o fyzikálním a chemickém chování alkalicky aktivovaných materiálů ve vysokých teplotách.

Tato práce slouží jako základ pro další výzkum v této problematice. Zaměření tohoto výzkumu by mělo být cíleno na zkoušení dalších možných poměrů složení, rozšíření spektra teplot výpalu či změnu, popř. úpravu pojiva i plniva.

## Seznam použitých obrázků

Obrázek 1 - Schéma zařízení na stanovení pevnosti v ohybu při zvýšených teplotách (1).....	18
Obrázek 2 - Program a vyhodnocení výsledků měření únosnosti v žáru a tečení v tlaku, $\Delta L$ – délkové změny, $\vartheta$ - teplota, $t$ – čas, $\sigma$ - napětí, $\varepsilon$ - deformace (1).....	22
Obrázek 4 - Schéma přípravy alkalicky aktivovaných kaší .....	47
Obrázek 5 - Schéma přípravy referenčních cementových kaší .....	48
Obrázek 6 - Schéma přípravy alkalicky aktivovaných maltových směsí.....	50
Obrázek 7 - Schéma přípravy referenčních cementových maltových směsí .	51
Obrázek 8 - Trhací přístroj ZD.....	53
Obrázek 11 - XRD, 1A, různé teploty výpalu .....	74
Obrázek 12 - XRD, 1AK, různé teploty výpalu .....	75
Obrázek 13 - XRD, 1B, různé teploty výpalu.....	76
Obrázek 14 - XRD, 1BK, různé teploty výpalu .....	77
Obrázek 15 - XRD, 1C, různé teploty výpalu.....	78
Obrázek 16 - XRD, 1CEM50, různé teploty výpalu .....	79

## Seznam použitých tabulek

Tabulka 1 - Teploty tání oxidů .....	12
Tabulka 2 - Druhy žárobetonu.....	31
Tabulka 3 - Chemické složení popílku z elektrárny Tušimice (XRF).....	39
Tabulka 5 - Fázová analýzy popílku (XRD) .....	39
Tabulka 4 - Chemické složení metakaolinu Mefisto L05 (XRF).....	40
Tabulka 5 - Fázová analýza metakaolinu Mefisto L05 (XRD).....	40
Tabulka 6 - Chemické složení hlinitanové cementu FONDU .....	40
Tabulka 7 - Chemické složení cement GORKAL 50.....	40

Tabulka 8 - Chemické složení draselného vodního skla .....	41
Tabulka 9 - Chemické složení sodného vodního skla .....	41
Tabulka 10 - Technické údaje plastifikátoru MasterGlenium ACE 40 .....	42
Tabulka 11 - Chemické složení lupku .....	42
Tabulka 12 - Fyzikální vlastnosti lupku .....	42
Tabulka 14 - Chemické složení použitého karbidu křemíku SiC.....	43
Tabulka 15 - Složení a poměry kaší, série 1A,1B,1C.....	43
Tabulka 16 - Složení a poměry kaší, série 1AK,1BK,1CEM50 .....	44
Tabulka 17 - Složení a poměry malt, série 4A,4B,4C.....	44
Tabulka 18 - Složení a poměry malt, série 5A,5B,5C.....	44
Tabulka 19 - Složení a poměry malt, série 6A,6B,6C.....	45
Tabulka 20 - Vodní součinitel jednotlivých vzorků w .....	46
Tabulka 21 - Pevnosti v ohybu teplota 900 °C .....	68
Tabulka 22 - XRD, 1A, různé teploty výpalu, procentuální zastoupení minerálů .....	73
Tabulka 23 - XRD, 1AK, různé teploty výpalu, procentuální zastoupení minerálů .....	75
Tabulka 24 - XRD, 1B, různé teploty výpalu, procentuální zastoupení minerálů .....	76
Tabulka 25- XRD, 1BK, různé teploty výpalu, procentuální zastoupení minerálů .....	77
Tabulka 26 - XRD, 1C, různé teploty výpalu, procentuální zastoupení minerálů .....	78
Tabulka 27 - XRD, 1CEM50, různé teploty výpalu, procentuální zastoupení minerálů .....	79

## Seznam použitých grafů

Graf 1 - Pevnost po 7 d. různé teploty výpalu, sodný a draselný aktivátor, popílek.....	56
Graf 2 - Pevnost po 7 d. různé teploty výpalu, sodný a draselný aktivátor, metakaolin .....	57
Graf 3 - Pevnost po 7 d. různé teploty výpalu, cement 40,50 .....	58
Graf 4 - Pevnost po 7 d. 20 °C, všechny vzorky s draselným aktivátorem, popílek.....	59
Graf 5 - Pevnost po 7 d. 20 °C, všechny vzorky s draselným aktivátorem, metakaolin .....	59
Graf 6 - Pevnost po 7 d. 20 °C, všechny vzorky, cement.....	60
Graf 7 - Pevnost po 7 d. různé teploty výpalu, malty, popílek.....	61
Graf 8 - Pevnost po 7 d. různé teploty výpalu, malty, metakaolin .....	62
Graf 9 - Pevnost po 7 d. různé teploty výpalu, malty, cement .....	62
Graf 10 - Pevnost po 7 d. různé teploty výpalu, malty, různá pojiva.....	63
Graf 11 - Pevnost po 7 d. různé teploty výpalu, malty, různá pojiva.....	64
Graf 12 - Pevnost po 7 d. různé teploty výpalu, malty, různá pojiva.....	64
Graf 13 - Vývoj pevnosti v čase, kaše, sodné a cementové pojivo .....	65
Graf 14 - Vývoj pevnosti v čase, kaše, draselné a cementové pojivo .....	65
Graf 15 - Vývoj pevnosti v čase, malty, draselné a cementové pojivo .....	66
Graf 16 - Vývoj pevnosti v čase, malty, draselné a cementové pojivo .....	67
Graf 17 - Vývoj pevnosti v čase, malty, draselné a cementové pojivo .....	67
Graf 18 - Pevnost v ohybu za zvýšené teploty, kaše, trámeč, sodný aktivátor, popílek 1A.....	69

Graf 19 - Pevnost v ohybu za zvýšené teploty, kaše, trámek, draselný aktivátor, popílek 1AK .....	70
Graf 20 - Pevnost v ohybu za zvýšené teploty, kaše, trámek, sodný aktivátor, metakaolin 1B .....	70
Graf 21 - Pevnost v ohybu za zvýšené teploty, kaše, trámek, draselný aktivátor, metakaolin 1BK .....	71
Graf 22 - Pevnost v ohybu za zvýšené teploty, kaše, trámek, cement 1C .....	71
Graf 23 - Pevnost v ohybu za zvýšené teploty, malta, trámek, draselný aktivátor, popílek 4A .....	72
Graf 24 - Pevnost v ohybu za zvýšené teploty, malta, trámek, draselný aktivátor, metakaolin 4B .....	72
Graf 25 - Pevnost v ohybu za zvýšené teploty, malta, trámek, cement 4C ...	73

## Seznam použitých rovnic

Rovnice 1 - Pevnost v tlaku za studena .....	52
Rovnice 2 - Pevnost v ohybu za zvýšené teploty.....	54

## Seznam použité literatury

1. **Doc.Ing. Jaroslav Kutzendorfer, CSc., Ing. František Tomšů, CSc.** *Žárovzdorné materiály I, Základní pojmy, rozdělení, vlastnosti.* Praha : ČSVTS - Silikátová společnost České republiky, 2008. ISBN 978-80-02-02076-9.
2. **Terminologie žárovzdorných materiálů. 2020. ČSN ISO 836 (70 6000).**
3. **Anatol Malijevský, Josef P. Novák, Stanislav Labík, Ivona Malijevská.** *old vscht pomucky . old vscht.* [Online] leden 2001. [Citace: 2. 5 2021.] <https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/BREVALL.pdf>.

4. *fch upol*. [Online] [Citace: 2. květen 2021.] [https://fch.upol.cz/wp-content/uploads/2015/07/fazove\\_rovnovahy1.pdf](https://fch.upol.cz/wp-content/uploads/2015/07/fazove_rovnovahy1.pdf).
5. ANDRŠOVÁ, Bc. Zuzana. *www.dspace.tul.cz*. [Online] 5. 6 2009. [Citace: 2. 5 2021.]  
[https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/2707/mgr\\_16779.pdf?sequence=1](https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/2707/mgr_16779.pdf?sequence=1)  
.
6. (726014), ČSN EN ISO 10081-1. *Klasifikace žárovzdorných výrobků tvarových hutných - Část 1: Hlinitokřemičité výrobky*. 2005.
7. (726014), ČSN EN ISO 10081 - 2. *Klasifikace žárovzdorných výrobků tvarových hutných - Část 2: Zásadité výrobky obsahující méně než 7 % zbytkového uhlíku*. 2005.
8. (726014), ČSN EN ISO 10081-3. *Klasifikace žárovzdorných výrobků tvarových hutných - Část 3: Zásadité výrobky obsahující 7 % až 50 % zbytkového uhlíku*. 2005.
9. (726014), ČSN EN 12475-4. *Klasifikace žárovzdorných výrobků tvarových hutných - Část 4: Zvláštní výrobky*. 1999.
10. (726020), ČSN EN 993-1. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné. Část 1: Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a skutečné pórovitosti*. 1996.
11. (706080), ČSN EN 1094-4. *Žárovzdorné výrobky izolační. Část 4: Stanovení objemové hmotnosti a skutečné pórovitosti tvarových výrobků*. 1996.
12. (726020), ČSN EN 993-2. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné. Část 2: Stanovení hustoty*. 1996.
13. (725110), ČSN EN ISO 10545-3. *Keramické obkladové prvky - Část 3: Stanovení nasákavosti, zdánlivé pórovitosti, zdánlivé hustoty a objemové hmotnosti*. 2018.
14. (726020), ČSN EN 993-17. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné - Část 17: Stanovení objemové hmotnosti zrněných materiálů rtuťovou metodou*. 1999.

15. (726020), ČSN EN 993-18. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné - Část 18: Stanovení objemové hmotnosti zrněných materiálů vodní vakuovou metodou.* 2003.
16. (726020), ČSN EN 993-4. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné. Část 4: Stanovení propustnosti pro plyny.* 1996.
17. (726020), ČSN EN 993-5. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné - Část 5: Stanovení pevnosti v tlaku za studena.* 1999.
18. (726020), ČSN EN 993-6. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné. Část 6: Stanovení pevnosti v ohybu při teplotě místnosti.* 1997.
19. (726020), ČSN EN 993-12. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné - Část 12: Stanovení žárovzdornosti.* 1998.
20. Staroň, J. Tomšu, F. *Žiaruvzdorné materiály.* Bratislava : Alfa, 1992. 80-05-01023-0.
21. Ing. František Tomšů, CSc. *Termomechanické vlastnosti žárovzdorných materiálů.* Praha : Silikátová společnost ČR, 1999. 80-02-01283-6.
22. (726036), ČSN EN ISO 1893. *Žárovzdorné výrobky - Stanovení únosnosti v žáru - Diferenční metoda při stoupající teplotě.* 2009.
23. (726020), ČSN EN 993-9. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné - Část 9: Stanovení tečení v tlaku.* 1998.
24. (726020), ČSN EN 993-11. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné - Část 11: Stanovení odolnosti proti náhlým změnám teploty.* 2008.
25. (726021), ČSN EN ISO 12676. *Žárovzdorné výrobky - Stanovení odolnosti proti oxidu uhelnatému.* 2004.
26. Davidovits, J. *Nové dějiny pyramid.* Olomouc : Fontána, 2006.
27. DrSc, Doc.RNDr. František Škvára Doc.RNDr. František Škvára. *Alkalicky aktivované materiály Alkalicky aktivované materiály. old vscht.* [Online] VŠCHT. [Citace: 2. 5 2021.] [http://old.vscht.cz/sil/pojiva/geo\\_2007.pdf](http://old.vscht.cz/sil/pojiva/geo_2007.pdf).

28. Řezník, Bohuslav. *Geopolymery na bázi elektrárenských popílků a cihelného střepu*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie, 2014.
29. Fečko P., Kušnierová M., Tyčková B., Kablík V., Farkašová A. *Popílky*. Ostrava : Institut enviromentálního inženýrství, VŠB-TU, 2003.
30. PALOMO, A., FERNÁNDEZ-JIMÉZ, A., PASTOR, J.Y., MARTÍN, A., LLORCA. *Alkali activated fly ash: mechanical behaviour at high temperatures*. Brno : Brno: University of Technology, 2008. 978-80-214-3642-8.
31. ŠKVÁRA, F., PAVLASOVÁ, S., KOPECKÝ, L., MYŠKOVÁ, L., ALBEROVSKÁ. *High-temperature properties of fly ash-based geopolymers*. Brno : Brno: University of Technology, 2008. 978-80-214-3642-8.
32. Ph.D., Ing. Jan Andreovský. *Spalování paliv - Kotle*. místo neznámé : ODBORNÉ VZDĚLÁVÁNÍ ÚŘEDNÍKŮ PRO VÝKON STÁTNÍ SPRÁVY OCHRANY OVZDUŠÍ V ČESKÉ REPUBLICCE.
33. BAKHAREV, T. *Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing vol.36*. místo neznámé : Cement and Concrete Research, 2006.
34. Domín, N, Ing. Pavel Padevět, Phd. *lastnosti malt s příměsí elektrárenského popílku*. Praha : České vysoké učení technické v Praze, 2012.
35. Anatoliiy Pavlenko, Hanna Koshlak, Anna Maria Slowak. *The use of the ash of thermal power plants for the production of efficient porous insulation*. Kielce : 2Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 1Faculty of Environmental, Geomatic and Energy Engineering, Kielce University of Technology, Poland, 2019.
36. Škvára František Doc. RNDr. DrSc, Šulc Rostilav Ing, Myšková Lenka, Šmilauer Vít Doc. Ing. Ph.D, Svoboda Pavel Doc. Ing. CSc. *Způsob výroby vylehčených materiálů na bázi alumosilikátových polymerů*. 303 212 Česká republika, Praha, 12. 4 2012. Způsob přípravy.



37. Šafránková, Kristýna. *Vlastnosti alkalicky aktivovaných aluminosilikátů zatížených vysokými teplotami*. Brno : VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ, Stavebně materiálové inženýrství, Ústav Chemie, 2015.
38. P, Kotlík. *Stavební materiály historických objektů 1*. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická, 1999. 80-7080-347-9.
39. Vinšová, Lenka. *Geopolymerní keramické materiály*. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, Ústav skla a keramiky, 2008.
40. Britannica, The editors of Encyclopaedia. Encyclopaedia Britannica. [Online] 29. December 2017. [Citace: 2. 5 2021.] <https://www.britannica.com/science/hydroxide>.
41. Hydroxid sodný - bezpečnostní list. *LIB*. [Online] březern 2011. [Citace: 2. 5 2021.] <http://lib-c.vscht.cz/cgi-bin/ohsdoc.pl>.
42. [Online] [Citace: 2. 5 2021.] <http://www.skolavsensory.cz/soubory/281.pdf>.
43. Tegel, M. *Slévárenské směsi s cementovými pojivy*. Brno : VUT v Brně, 2001. 80-214-2040-5.
44. Veronika, Tůmová. *Pojivové systémy na bázi aluminosilikátů*. Brno : VUT, FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ, ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE , 2008.
45. České lupkové závody a.s. [Online] [Citace: 2. 5 2021.] <https://www.cluz.cz/cz/palene-lupky-obecne-informace>.
46. Korund Benátky, s.r.o. [Online] [Citace: 2. 5 2021.] <http://www.korund.cz/products/silicon-carbide?lang=cs>.
47. *PALENÝ KAOLÍN - OBECNÉ INFORMACE*. [Online] České lupkové závody, a.s. [Citace: 7. 5 2021.] <https://www.cluz.cz/cz/paleny-kaolin-obecne-informace>.
48. *Kordierit - Obecné informace*. [Online] České lupkové závody a.s. [Citace: 7. 5 2021.] <https://www.cluz.cz/cz/kordierit-obecne-informace>.
49. (726001), ČSN EN ISO 1927-1. *Žárovzdorné výrobky netvarové (monolitické) - Část 1: Úvodní ustanovení a klasifikace*. 2013.

50. Mátl, Daniel. *POSUZOVÁNÍ ODOLNOSTI ŽÁROBETONU VUCI CHEMICKY AGRESIVNIMU PROSTŘEDÍ*. Brno : VYSOKÉ UCENÍ TECHNICKÉ V BRNE, Ústav technologie stavebních hmot a dílcu, Stavební materiálové inženýrství, 2013.
51. JERSÁK, Vladislav. *Zkoumání mechanických vlastností žárobetonu s ohledem na jejich použití pro keramické kotevní prvky*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2007.
52. Samotekoucí žárobeton (SFC). *Nové skelné a keramické materiály a pokročilé postupy jejich příprav a výroby II*. [Online] [Citace: 11. 5 2021.] <https://www.ceramics-silikaty.cz/lam>.
53. JAROSLAVA, Medvecová a Mužík PETR. *Žárobeton na bázi kaolinových ostriv*. [Online] 2003. [Citace: 11. 5 2021.] <http://www.fce.vutbr.cz/veda/dk2003texty/pdf/4->.
54. Staron Jozef, František TOMŠU. *Žiaruvzdorné materiály: Výroba, vlastnosti a*. Bratislava : Alfa, 1992. 80-050-1023-0.
55. LACH, Vladimír. *Keramika. 3*. Brno : Nakladatelství VUT Brno , 1992. 0-214-0332-2.
56. Jančaříková, Denisa. *Stanovení možností zvyšování vazného potenciálu el. popílků pro výrobu cementových kompozitů*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, 2018.
57. Abranova, s.r.o. [abranova.cz](http://abranova.cz). *karbid křemíku ceny*. [Online] [abranova](http://abranova.cz). [Citace: 11. 5 2021.] <https://abranova.cz/karbid-kremiku--cerny>.
58. cluz. cluz. *BAUCIS LNA*. [Online] České lupkové závody a.s. [Citace: 11. 5 2021.] <https://www.cluz.cz/cz/baucis-lna>.
59. Vinšová Lenka, Bc. *Materiály na bázi aluminosilikátových polymerů*. Praha : VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE, Ústav skla a keramiky, 2011.
60. CLAB VSCHT. *RTG měření*. [Online] [Citace: 6. 5 2021.] <https://clab.vscht.cz/rtg/rtg-mereni>.

61. Jan, Prchal. Laboratoř rentgenové difraktometrie a spektrometrie. *Centrální laboratoře VŠCHT PRAHA*. [Online] VŠCHT, 30. 5 2018. [Citace: 2. 5 2021.] <https://clab.vscht.cz/rtg>.
62. —. Protokoly z XRF spektrometrů ARL 9400, Performix a Axios – bezstandardová analýza. *Laboratoř rentgenové difraktometrie a spektrometrie*. [Online] Centrální laboratoře VŠCHT PRAHA, 19. 7 2018. [Citace: 2. 5 2021.] <https://clab.vscht.cz/rtg/rtg-xrf-protokoly>.
63. (726074), ČSN EN 12698-2. *Chemický rozbor žárovzdorných výrobků z karbidu křemíku s nitridovou vazbou - Část 2: XRD metody*. 2007.
64. (726067), ČSN EN ISO 12677. *Chemický rozbor žárovzdorných výrobků rentgenovou fluorescenční analýzou - Metoda tavené perly*. 2012.
65. Patrick N.Lemougna, Adeolu Adediran, Juho Yliniemi ,Arnold Ismailov. sciencedirect. *Thermal stability of one-part metakaolin geopolymer composites containing high volume of spodumene tailings and glass wool*. [Online] Faculty of Technology, Fibre and Particle Engineering Research Unit, University of Oulu, Finland, 20. June 2020. [Citace: 12. 5 2021.] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946520302985>.
66. Netopilová, Miroslava. *MATERIÁLY, Stavební materiály*. Ostarava : Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, Ostrava, 2004. 80-86634-27-2.
67. Šulc, Rostilav Ing. *Vliv přísad a příměsí na hodnoty fyzikálně mechanických a chemických vlastností POPbetonu, Disertační práce*. Praha : ČVUT, Fakulta stavební, Katedra technologie staveb, 2012.
68. Salmabanu Luhar, Demetris Nicolaides, Ismail Luhar. *Fire Resistance Behaviour of Geopolymer Concrete: An Overview*. [Online] 2021. [Citace: 12. 5 2021.] [file:///C:/Users/U%C5%BEivatel/Downloads/buildings-11-00082-v2%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/U%C5%BEivatel/Downloads/buildings-11-00082-v2%20(1).pdf).
69. Prof. Ing. Milan Holický, DrSc. *Betnové konstrukce*. [Online] FA, Ústav nosných konstrukcí, Kloknerův ústav. [Citace: 2. 5 2021.] <http://web.cvut.cz/ki/710/pdf/Betkon1.pdf>.

70. Ing, Vetchý, Jan. Přísady do betonů a malt I. [Online] MCT, 2015. [Citace: 2. 5 2021.] <https://www.mct.cz/soubor/prisady-do-betonu-i/>.

71. Vinšová, Lenka Bc. *Materiál na bázi alumosilikátových polymerů*. Praha : Vysoká škola chemicko - technologická v Praze, 2011.

72. Jingming Cai, Xiaopeng Li, Ph.D. Jiawei Tan Brecht Vandevyvere. Science direct. *Thermal and compressive behaviors of fly ash and metakaolin-based geopolymer*. [Online] Key Laboratory of Concrete and Prestressed Concrete Structures of Ministry of Education, Southeast University, Nanjing, China, 2019. [Citace: 10. 5 2021.] <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352710219319497>.

## Seznam použitých příloh

Příloha 1 – Technický list BARHEAT 1350 LCC.....	33
Příloha 2 - Technologický list BARHEAT 1600 SiC 20 LCC.....	33
Příloha 3 -Popílek ETU 450-1 granulometrie.....	39
Příloha 4 - Met L05 granulometrie. ....	39
Příloha 5- Technologický list MasterGlenium ACE 40. ....	42