



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIAL CHEMISTRY

TEPELNĚ IZOLAČNÍ LITÉ ŽÁROBETONY

HEAT INSULATING MOULDED REFRACTORY CONCRETES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

BC. JAN BEDNÁREK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

ING. FRANTIŠEK ŠOUKAL, PH.D.

BRNO 2014



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0757/2013	Akademický rok: 2013/2014
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Jan Bednárek	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Ing. František Šoukal, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Tepelně izolační lité žárobetony

Zadání diplomové práce:

- literární rešerše
- příprava a charakterizace izolačních litých hlinitokřemičitých keramických materiálů lehčením napěňovadly

Termín odevzdání diplomové práce: 9.5.2014

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Jan Bednárek
Student(ka)

Ing. František Šoukal, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2014

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce se zabývá možností snížení objemové hmotnosti kaolinových suspenzí pomocí provzdušňovacích činidel. Tato činidla se běžně využívají jako přísady do betonů. Cílem práce je ověřit alternativní možnost vytvoření pórovité struktury v kaolinových suspenzích za účelem přípravy tepelně izolačních litých žárobetonů bez nutnosti využití lehčených plniv. Během práce byly porovnávány vlivy různých provzdušňovacích činidel, dále bylo optimalizováno dávkování činidla a podmínky míchání provzdušněné směsi. Součástí práce byla rovněž stabilizace vzniklých pěn a praktická aplikace vybraných činidel.

ABSTRACT

The thesis deals with the possibility of specific weight lowering of kaolin suspensions using air-entraining agents. These agents are usually used as concrete admixtures. The goal of the thesis is to verify an alternative possibility of creating porous structure in kaolin suspensions in order to prepare heat insulating moulded refractory concretes without using lightweight fillers.

The effect of several air-entraining agents was compared, after that the dosage of agent and mixing conditions were optimized. The stabilization of prepared foams and practical application of selected agents were also part of the thesis.

KLÍČOVÁ SLOVA

žárobeton, provzdušňovací činidlo, stabilizace, míchání, dávkování, plnivo, objemová hmotnost

KEYWORDS

refractory concrete, air-entraining agent, stabilization, mixing, dosing, filler, specific weight

BEDNÁREK, J. *Tepelně izolační lité žárobetony*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 64 s. Vedoucí diplomové práce Ing. František Šoukal, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat vedoucímu diplomové práce Ing. Františku Šoukalovi, Ph.D. za odborné rady při realizaci této práce. Rovněž bych chtěl poděkovat Ing. Jiřímu Švecovi a Ing. Radoslavovi Novotnému za praktické rady a připomínky.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Žárovzdorné materiály	8
2.1.1	Rozdělení žárovzdorných materiálů.....	8
2.1.2	Žárovzdorné materiály v soustavě $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	8
2.2	Tepelně izolační žárovzdorné materiály.....	9
2.2.1	Vedení tepla.....	13
2.2.2	Přenos tepla v porézním systému	17
2.3	Lití z vodní suspenze.....	18
2.3.1	Reologické vlastnosti keramických suspenzí.....	20
2.4	Provzdušňující přísady do betonů	23
2.4.1	Složení a výroba	24
2.4.2	Typy provzdušňujících přísad	25
2.4.3	Působení provzdušňovacích přísad	26
2.4.4	Faktory ovlivňující provzdušnění.....	28
2.4.5	Další poznatky ohledně provzdušňujících přísad.....	29
3	Experimentální část	30
3.1	Použité chemikálie	30
3.1.1	Použitá provzdušňovadla.....	30
3.2	Optimalizace přípravy pěn a jejich stabilizace.....	30
3.2.1	Sušení a výpal připravených pěn.....	31
3.2.2	Stanovení objemové hmotnosti	31
3.3	Plnění žárobetonů.....	31
3.4	Použité metody a přístroje.....	32
3.4.1	TG-DTA	32
3.4.2	Žárová mikroskopie.....	33
3.4.3	Rentgenová difrakční analýza	34
3.4.4	Skenovací elektronová mikroskopie	35
3.4.5	Stereomikroskopie.....	36
3.5	Stanovení pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku	36
3.6	Měření tepelné vodivosti.....	37
4	Výsledky a diskuze.....	39
4.1	Srovnání použitých činidel.....	39
4.2	Optimalizace dávkování činidla a podmínek míchání	39
4.2.1	Optimalizace dávkování činidla	39
4.2.2	Optimalizace podmínek míchání.....	40
4.3	Plnění žárobetonů.....	44

4.4	Sledování průběhu výpalu kaolinové matrice	47
4.4.1	TG-DTA	47
4.4.2	Žárová mikroskopie.....	48
4.5	Charakterizace vypálených žárobetonů.....	49
4.5.1	Rentgenová prášková difrakce	49
4.5.2	Stereomikroskopie.....	50
4.5.3	Skenovací elektronová mikroskopie	57
5	Závěr.....	60
6	Seznam použitých zdrojů	61
7	Seznam použitých zkratk.....	64

1 ÚVOD

Žárovzdorné materiály zaujímají mezi keramickými materiály důležité místo díky své schopnosti odolávat vyšším teplotám, což předurčuje jejich využití např. v metalurgii, v chemickém průmyslu, ve sklářském a keramickém průmyslu nebo v průmyslu stavebních hmot.

Žárovzdorné materiály dělíme na dvě základní skupiny – tvarové a netvarové. Mezi tvarové výrobky řadíme žárovzdorné cihly a tvarovky, mezi netvarové pak žárovzdorné malty a tmely, dusací hmoty a v neposlední řadě také žárobetony. Z hlediska průmyslové praxe se žárovzdorné materiály běžně dělí na hutné a izolační. Hutné žárovzdorné materiály vykazují celistvou strukturu a nacházejí uplatnění převážně jako vnitřní vyzdívky pecí a reaktorů. Mnohdy je u těchto materiálů kromě tepelné odolnosti vyžadována i odolnost chemická vůči látce, jež je v peci nebo reaktoru zpracovávána. Oproti tomu izolační žárovzdorné materiály mají strukturu pórovitou a využívají se hlavně jako vnější obklad pecí, pecních vozů a dalších průmyslových zařízení za účelem minimalizace tepelných ztrát. Vedle žárovzdornosti je důležitým požadavkem u těchto materiálů také nízká tepelná vodivost, což je zabezpečeno výše zmíněnou pórovitou strukturou, neboť právě v pórech dochází ke znesnadnění přenosu tepla díky uzavřenému vzduchu.

Nejběžnějším způsobem výroby izolačních žárovzdorných materiálů je výroba pomocí přídavku lehčených ostřiv. Kromě toho existují i alternativní postupy zabývající se možností vytvoření pórovité struktury ještě před přidáním ostřiva, což by umožnilo připravit pórovité izolační žárobetony s přídavkem i bez přídavku ostřiv.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Žárovzdorné materiály

Definují se jako nekovové polykrystalické materiály, jejichž chemické a fyzikální vlastnosti umožňují využití při vysokých teplotách. Převážná část žárovzdorných materiálů se skládá z oxidů s vysokými teplotami tání. K těmto oxidům patří hlavně MgO, CaO, ZrO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃ a SiO₂, k neoxidovým fázím pak hlavně uhlík a SiC. Vedle oxidů jsou důležitými fázemi také některé binární vysokoteplotní sloučeniny. [3]

2.1.1 Rozdělení žárovzdorných materiálů

Žárovzdorné materiály dělíme na tvarové a netvarové. Netvarové žárovzdorné materiály lze dále dělit podle chemického složení (viz Tabulka 1).

Tabulka 1 Rozdělení netvarových žárovzdorných výrobků podle chemického složení [27]

skupina	popis
hlinitokřemičité výrobky	skládají se převážně z oxidu hlinitého, křemičitého a hlinitokřemičitanů
bazické výrobky	skládají se převážně z magnézie, dolomie, oxidu vápenatého, magneziochromu, chromové rudy a spinelu
speciální výrobky	skládají se převážně z jiných oxidů a neoxidů než první dvě skupiny
výrobky obsahující uhlík	skládají se převážně z kameniv podle ostatních tří skupin a obsahují více než 1 % uhlíku

2.1.2 Žárovzdorné materiály v soustavě SiO₂-Al₂O₃

Největší objem výroby zaznamenává tradiční šamot. Jedná se o výrobek z jílu, který je ve směsi zčásti jako plastická složka, druhá část je předpálená jako hrubší ostřivo – tzv. šamot. Podle druhu použitých surovin a jejich úpravy se získá materiál různé kvality.

Obsah Al₂O₃ se v šamotu pohybuje mezi 15-46 %. Větší obsah Al₂O₃ odpovídá jeho zavedení nejílovou surovinou, vyšší obsah SiO₂ pochází buď z jílové suroviny, nebo byl záměrně zaveden jako křemen. Šamotový materiál s obsahem SiO₂ nad 65 % (do 28 % Al₂O₃) se označuje jako kyselý.

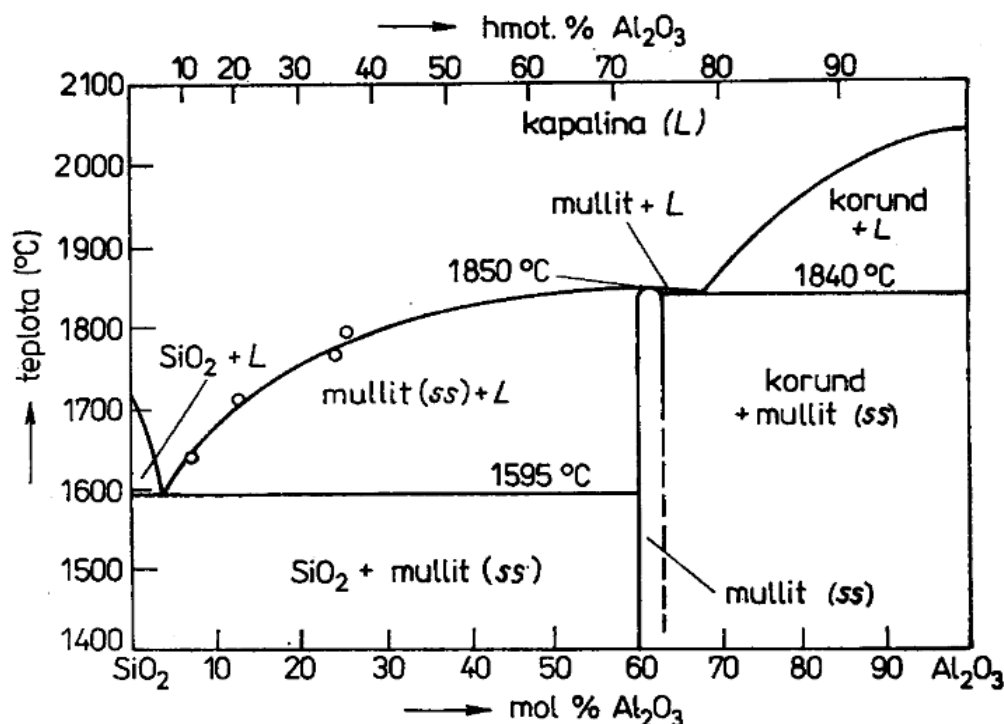
Šamotové materiály se podle vlastností a kvality rozdělují do několika skupin, přičemž hlavními kritérii jsou nejčastěji žárovzdornost, obsah Al₂O₃, pórovitost a pevnost. Kombinace

vlastností určuje obor použití. Kromě tvarových výrobků se dodávají i zrnité šamotové směsi, určené do malt pro stavbu pecí a pro opravy nebo pro monolitické vyzdívků.

Základní surovinou pro výrobu šamotu jsou žárovzdorné jíly (popřípadě kaolín) a tzv. lupky – jíly s tvrdou vrstevnatou konzistencí zpevněné geologickým tlakem. Hlavním jílovým minerálem je nejčastěji kaolinit s obsahem nečistot pod 5-6 %.

K přípravě směsi slouží nejčastěji kolové mísiče, výrobky se tvarují různými způsoby, mj. i litím do sádrových forem. Poté se suší na < 2 % vody a vypalují při 1300-1450 °C v tunelových pecích.

Při výkladu změn v průběhu výpalu lze vyjít z fázového diagramu soustavy $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (viz obr. 1). Při 1 600 °C činí podíl taveniny 40-80 %, za předpokladu dosažení rovnováhy ve směsích obsahujících 46 až 20 % Al_2O_3 , což je množství vedoucí k deformaci téměř viskózního charakteru. Ve skutečnosti se rovnováha ustavuje velmi pomalu, neboť systém je hrubozrný. Je nutné však počítat s přítomností několika procent nečistot, jež tvoří značné množství taveniny s nižší teplotou tání, než přísluší eutektiku systému. Do taveniny přechází také SiO_2 , uvolněný ve formě mullitu ve velmi jemné formě. Jako jediná prokazatelná krystalická fáze bývá v šamotu přítomen mullit, navíc zčásti v mikrokrystalické formě nerozlišitelné optickým mikroskopem. [1]



obr. 1 Fázový diagram soustavy $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1]

2.2 Tepelně izolační žárovzdorné materiály

Tepelná technika má k dispozici širokou paletu izolačních materiálů pro různá rozmezí teplot. Podstatou tepelné izolačnosti u většiny těchto materiálů je ve většině případů jejich pórovitá struktura (obr. 2), nikoliv nízká tepelná vodivost samotné hmoty. V pórovitém

prostředí je přenos tepla pevnou látkou (zrny, vlákny, apod.) znesnadněn prodloužením dráhy pro vedení tepla a tím, že se do cesty staví tím větší počet přechodových odporů, čím jemnější jsou částice. Na přenosu tepla se také podílí vedení plynem uzavřeným v pórech a při vyšších teplotách radiace. Tento poslední činitel je za vysokých teplot velmi významný a závisí na velikosti pórů. Při stejné celkové pórovitosti izolačnost látky za vysokých teplot stoupá s klesajícím poměrem pórů. [1]



obr. 2 Tepelně izolační žárobeton [34]

Zatímco pro nízké teploty jsou k dispozici velmi účinné izolační materiály, pro vysoké teploty je výběr materiálů značně omezen a to nejen do žárovzdornosti všech složek, ale také schopnosti podržet i za vysokých teplot stabilní pórové prostory, a to bez jejich uzavírání slinováním. Tento problém lze řešit 3 způsoby:

1. použitím velmi jemných práškových izolací z látek o podstatně vyšší teplotě tání než je teplota použití
2. zvýšením pórovitosti u běžných typů žárovzdorných materiálů
3. použitím žárovzdorných pórovitých látek, zpevněných vysokoteplotním pojivem

První způsob je již dlouho znám a běžně se používá. Izolačními zasypy bývají běžně velmi jemné oxidy, např. SiO_2 , Al_2O_3 nebo MgO . Připravují se tepelným rozkladem sloučenin za vzniku velmi jemného voluminálního prášku. Jsou použitelné do teplot počátku slinování,

jehož první příznaky (uzavírání pórů a růst částic) se vzhledem k vysoké jemnosti částic objevují při poměrně nízkých teplotách. Uvedené oxidy slouží jako izolace od 1 400 do 2 000 °C, pro velmi vysoké teploty se volí uhlík nebo grafit, který přes vysokou tepelnou vodivost dobře izoluje, je-li ve formě velmi jemného prášku. Při nízkoteplotním použití práškových izolací vodivost silně klesá s tlakem, takže ve vakuových zařízeních je až 10x menší než za normálního tlaku. Příčinou je snížení podílu tepla předávaného vedením plynnou výplní pórů.

Pro průmyslové účely se častěji vyžadují pórovité materiály v podobě tvarovek nebo bloků. Používají se běžné typy žárovzdorných materiálů, avšak s uměle zavedenou pórovitostí, jež dosahuje až 70 %. [1]

Převážná většina vyráběných tepelně izolačních žárovzdorných materiálů je na bázi $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. To souvisí jednak se snadnou dostupností surovin, jednak s malou měrnou tepelnou vodivostí materiálů v systému. Kromě výše zmíněných dvou oxidů obsahují tyto materiály dále příměsi CaO a MgO , oxidy železa, TiO_2 , alkálie, apod. Tyto příměsi většinou snižují klasifikační teplotu.

Aby se získala pórovitá struktura. Používá se přídavek vyhořívajících příměsí, napěnění, přídavek těkavých látek, zplynění komponent obvykle chemickou reakcí, přídavek lehčeného plniva a kombinace uvedených postupů.

Tvarové žárovzdorné materiály se rozdělují podle ČSN EN 1094-2 dle teploty, při níž trvalé délkové změny v žáru za 12 hod nepřevýší 2 %. Dále se bere v úvahu objemová hmotnost. Žárovzdorný výrobek izolační se vyznačuje údajem o skupině do které náleží, o objemové hmotnosti a o příslušnosti do skupiny L.

Vznik pórů ve výrobku lze vyvolat různými cestami:

a) přídavek vyhořívajících příměsí

Používá se obvykle běžné technologie výroby šamotových nebo vysocehlinitých materiálů, a to nejčastěji z plastického těsta nebo lisování, lití ze suspenze je méně běžné. K základní směsi tvořené ostřivem a pojivem se přidávají vyhořívající příměsi, jako rozemleté uhlí, antracit, koks, naftový koks, dřevěné uhlí nebo piliny. Nejvýhodnější jsou příměsi s nízkým, případně nulovým obsahem popelovin. Záleží i na složení popelovin, nejškodlivějšími složkami v nich jsou oxidy alkalických kovů, kovů alkalických zemin a železa. Nejméně škodlivé jsou takové oxidy, které jsou již součástí lehčeného materiálu, tj. SiO_2 a Al_2O_3 .

b) napěnění vzduchem

Princip spočívá v odlévání napěněné suspenze žárovzdorného šamotu a jílu s pěnotvornou látkou do kovových forem. Je možné získat výrobky s vysokou pórovitostí, a to až do 85-90 %. Pro stabilizaci pěny se používají různé stabilizátory, jako truhlářský klič, želatina, sulfíťový louh, agar-agar. Dále se pro stabilizaci používají látky odnímající vodu, jako jsou piliny, sádra, hlinitodraselné kamence, pórovitý šamot, které zároveň urychlují sušení.

Důležitou etapou je sušení, na jehož délku mají vliv konzistence a vlhkost směsi. Vlhkost může unikat z výrobků pouze jedinou plochou, proto trvá sušení dlouho. Vlhkost je navíc rozložena nerovnoměrně. Objemové smrštění dosahuje až 50 %.

Vypálený výrobek je nutno upravit obroušením. Tyto výrobky mají sice vyšší tepelnou vodivost než výrobky připravené jinými způsoby, ale taky vyšší pevnost. Nevýhodou je technologická složitost procesu a nutnost jemného mletí používaných surovin.

c) vývin plyných komponent chemickou reakcí

Spočívá v napěnění materiálu plynem, vznikajícím při chemické reakci přítomných nebo přidaných látek. Technologie spočívá nejen v chemické reakci a tvorbě bublinek, ale i v jejich rozšiřování a promíchávání a fixaci bublinkové struktury. Chemické reakce plynné fáze pro tyto účely lze rozdělit na:

Reakce mezi karbonáty a kyselinami s uvolňováním CO_2

Reakce mezi zásadami, kyselinami a solemi s vývinem plynů

Reakce mezi kovy (Al, Ca, Mg, Zn, ...) a kyselinami nebo zásadami s vývinem vodíku

Reakce mezi organickými sloučeninami, které jsou doprovázeny vývinem plynů

Oxidace nebo rozklady probíhající v taveninách

Tepelné rozklady karbonátů, peroxidů, siloxanů, apod.

d) přídavek těkavých látek

Princip spočívá v přidavku látky, obvykle organické. Často se využívají petrochemické produkty, které se za zvýšené teploty odpařují nebo sublimují a po nichž v materiálu zůstanou póry. Příkladem mohou být materiály vyráběné s přidavkem pěnového polystyrenu, parafínu, naftalenu apod. Při výpalu je nutno použít asanační zařízení, v němž se produkty rozkladu dokonale spalují, v případě naftalenu kondenzují a recyklují. V současnosti se ve výrobě nejčastěji používá pěnový polystyren.

e) přídavek lehčeného plniva

Používá se hlavně pro přípravu žáromonolitů. Jako plnivo se používá expandovaný perlit, dutý kuličkový korund a duté kuličky na bázi $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, ale též drť z lehčeného šamotu [2], keramzit, křemelina, drcená pemza, apod. [4] Jako pojivo se nejčastěji využívají jíly a směsi jílu s oxidem hlinitým, ale také fosforečná nebo křemičitá vazba, někdy i hydraulická.

f) kombinace různých způsobů

Cílem je dosažení lepších vlastností, hlavně vyšší pórovitosti, vyšších mechanických vlastností, nebo zlepšení technologie. Vždy je nutné postup důkladně uvážit s ohledem na nežádoucí reakce, především při výpalu (např. uhlíku s oxidy přechodových kovů). [2]

Nejběžnějšími způsoby jsou přídavek vyhořívajících příměsí a napěnění vzduchem. Vyrábějí se takto pórovité izolační materiály šamotové, dinasové, vysoce hlinité, magnezitové, ze stabilizovaného ZrO_2 , aj. Tepelná vodivost je několikanásobně vyšší než při obvyklé pórovitosti.

Velmi početná a v praxi využívaná je skupina materiálů založená na uměle připravovaných pórovitých látkách. Tyto látky jsou vhodné jako netvarové zrnité izolace, jako žárobetony i jako tvarované materiály. Pro nejvyšší teploty a speciální účely lze použít duté kuličky z taveného Al_2O_3 , jež mají proti hutnému Al_2O_3 asi třetinovou tepelnou vodivost.

V průmyslu se uplatňují materiály vyrobené z přírodních surovin, i když teplota jejich použití obvykle nepřesahuje $1\,000\text{ °C}$. Mezi nejběžnější patří výrobky z křemeliny tvarované do bloků, s přídavkem jílu a spalitelných látek, a vypalované na požadovaný stupeň zpevnění, nepřímo úměrný pórovitosti, a tím i izolační schopnosti.

Jinou vhodnou surovinou je vermicullit, hořečnato-železnatá slída s teoretickým vzorcem $(\text{OH})_2(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al}, \text{Fe})_4\text{O}_{10}\cdot 4\text{ H}_2\text{O}$. [1] Vyznačuje se nízkou objemovou hmotností ($80\text{--}120\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), nízkou tepelnou vodivostí ($0,04\text{--}0,12\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) a relativně vysokou teplotou tání ($1240\text{--}1430\text{ °C}$). Je chemicky inertní, odolný a šetrný k životnímu prostředí. [5] Při zahřívání expanduje a z původně kompaktní látky vzniká dehydratací velké množství tenkých šupinek, oddělených vzduchovými mezerami. Materiál však zůstává natolik kompaktní, že je možné z něj připravit vhodnou zrnitou směs použitelnou do žárobetonu nebo ve směsi s jílem či bentonitem pro tvarované výrobky. Podobným materiálem je expandovaný perlit. Tímto pojmem se označuje hydratované vulkanické sklo tvořené jemnými perličkami s koncentrickými trhlinami. Při dehydrataci kolem $1\,150\text{ °C}$ nastává expanze. U těchto typů výrobků lze dosáhnout extrémně vysoké pórovitosti – až 85% .

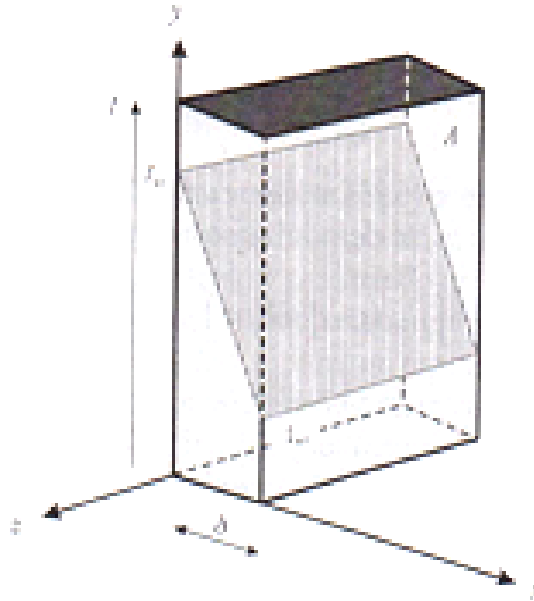
Pro charakterizaci chování tepelně izolačních žárovzdorných materiálů se zavádí tzv. klasifikační teplota, tzn. teplota, při níž trvalá délková změna následkem samovolného smrštění činí 2% po 24 hod expozice. Teplota dlouhodobého nezávadného použití je obvykle o $100\text{--}150\text{ °C}$ nižší. [1]

2.2.1 Vedení tepla

Mechanismus přestupu tepla, který se uplatňuje v tuhých tělesech, případně v extrémně malých objemech nebo velmi tenkých vrstvách tekutin. Vztah mezi hustotou tepelného toku a gradientem teploty udává Fourierův zákon, který říká, že hustota tepelného toku je uměrná zápornému gradientu teploty:

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla t, \quad (2.1)$$

kde λ je tepelná vodivost



obr. 3 Rovinná stěna v kartézských souřadnicích

U rovinné stěny na obr. 3 ztotožníme směr kartézské souřadnice x s tloušťkou stěny. V případě jednosměrného vedení tepla v ustáleném stavu přes jednoduchou rovinnou stěnu jde o vedení tepla v tuhém tělese bez zdroje, tj. děj charakterizovaný Fourierovou diferenciální rovnicí ve tvaru:

$$\frac{\delta t}{\delta \tau} = a \nabla^2 t, \quad (2.2)$$

kde t je teplota, τ čas a a je součinitel tepelné vodivosti, nebo též termická difuzivita

V ustáleném stavu není teplota funkcí času a v daném případě se mění jen ve směru tloušťky stěny, v důsledku čehož rovnice získá tvar:

$$\frac{d^2 t}{dx^2} = 0 \quad (2.3)$$

Z nulové hodnoty druhé derivace vyplývá konstantní hodnota první derivace a z toho pak:

$$t = c_1 x + c_2 \quad (2.4)$$

Teplota vnitřního povrchu stěny při $x = 0$ je t_{wi} , teplota vnějšího povrchu stěny při $x = \delta$ je t_{wo} , přičemž δ je tloušťka stěny a předpokládáme, že $t_{wi} > t_{wo}$. Dosazením uvedených okrajových podmínek do rovnice (2.4) získáme rovnici tepelného pole ve tvaru:

$$t = t_{wi} - \frac{t_{wi} - t_{wo}}{\delta} x, \quad (2.5)$$

Přičemž velikost vektoru gradientu teploty je:

$$\nabla t = -\frac{t_{wi} - t_{wo}}{\delta} \quad (2.6)$$

Dosazením z rovnice (2.6) do Fourierovy rovnice dostáváme:

$$q = \lambda \frac{t_{wi} - t_{wo}}{\delta} \quad (2.7)$$

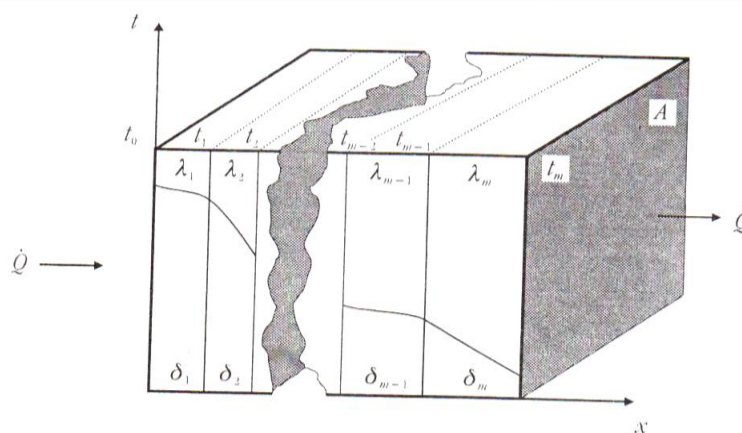
Z rovnice (2.7) vyplývá, že hustota tepelného toku přes uvažovanou rovinnou stěnu při uvedených podmínkách je konstantní. Rychlostní rovnice přestupu tepla pro uvažovaný případ bude mít tvar:

$$\dot{Q} = \frac{t_{wi} - t_{wo}}{\frac{\delta}{A\lambda}} \quad (2.8)$$

Veličina $\frac{\delta}{\lambda}$ v rovnici (2.8) odpovídá termickému odporu, vztaženému na jednotku plochy rovinné stěny. Pro výpočty je pohodlnější upravený tvar rovnice:

$$\dot{Q} = \lambda A \frac{t_{wi} - t_{wo}}{\delta} \quad (2.9)$$

Na obr. 4 je schematicky znázorněna rovinná stěna, složená z m vrstev o tloušťkách $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_m$, kde příslušné tepelné vodivosti jednotlivých vrstev jsou $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$. Počátek kartézské souřadnicové soustavy zvolíme v úrovni povrchu stěny s teplotou t_0 , teploty stykových povrchů jednotlivých vrstev budou t_1, t_2, \dots, t_{m-1} a teplota povrchu při $x = \sum_m \delta_j$ bude t_m , přičemž $t_0 > t_m$.



obr. 4 Tok tepla rovinnou stěnou

Tepelný tok v ustáleném stavu je konstantní, tj. pro jednotlivé vrstvy se stejnou plochou A bude v souladu s rovnicí (2.9) platit:

$$\dot{Q} = \frac{t_0 - t_1}{\frac{\delta_1}{A\lambda_1}} \quad (2.10)$$

Po úpravě:

$$\dot{Q} \frac{\delta_1}{A\lambda_1} = t_0 - t_1 \quad (2.11)$$

Sečtením pravých a levých stran rovnic pro všechny vrstvy dostaneme po úpravě:

$$\dot{Q} = \frac{t_0 - t_m}{\frac{1}{A} \sum_m \frac{\delta_j}{\lambda_j}} \quad (2.12)$$

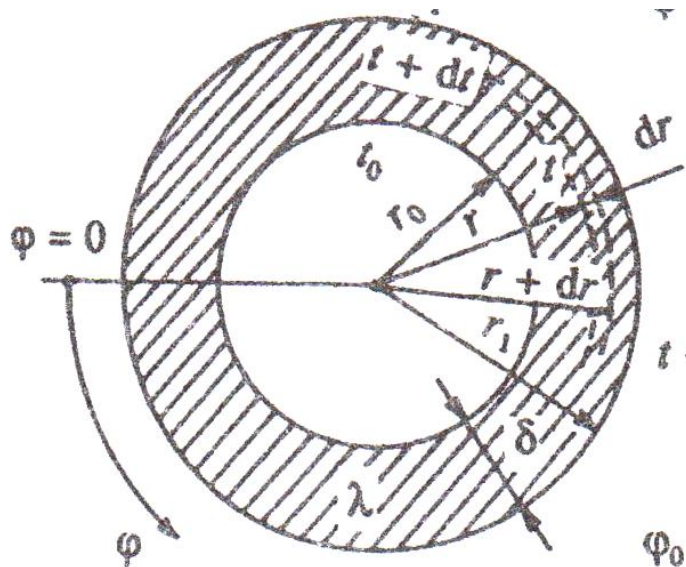
Jak je vidno z rovnice (2.12), tepelný tok bude i v tomto případě roven podílu hnací síly a odporu, přičemž hnací silou je rozdíl teplot na koncových površích systému a odpor je roven součtu termických odporů u jednotlivých vrstev.

Absolutní hodnota gradientu teploty pro každou vrstvu bude rovna:

$$|\nabla t| = -\frac{t_{j-1} - t_j}{\delta_j} \quad (2.13)$$

Tepelné pole je lineární a jeho grafickým znázorněním bude v tomto případě lomená čára, přičemž směrnice každé úsečky je dána rovnicí (2.13).[15]

V případě vedení tepla kulovou stěnou (obr. 5) uvažujeme dutou kouli a sférickou symetrii teplotního pole. V případě ustáleného stavu pak teplota ve stěně t závisí pouze na radiální souřadnici r .



obr. 5 Vedení tepla kulovou stěnou

Rovnice vedení tepla při ustáleném stavu pro kulovou stěnu pak bude mít tvar:

$$\dot{Q} = 2\pi\lambda \frac{t_0 - t_1}{\frac{1}{d_0} - \frac{1}{d_1}} \quad (2.14)$$

Zavedením tloušťky stěny δ a definicí geometrického středu průměrů d_{gs} a odpovídající střední kulové plochy A_{gs} dostaneme obdobnou rovnici jako pro rovinnou stěnu:

$$\dot{Q} = \lambda \frac{t_0 - t_1}{\delta} A_{gs} \quad (2.15)$$

Pro vrstvenou kulovou stěnu vyjadřuje tepelný tok rovnice:

$$\dot{Q} = 2\pi \cdot \frac{t_0 - t_n}{\sum_{j=1}^n \frac{1}{\lambda_j} \cdot \left(\frac{1}{d_{j-1}} - \frac{1}{d_j} \right)} \quad (2.16) \quad [25]$$

2.2.2 Přenos tepla v porézním systému

Celková tepelná vodivost porézního systému závisí na jeho geometrii. Probíhá-li vedení tepla paralelně pevnou i fluidní (póry) fází, výsledná tepelná vodivost bude rovna aritmetickému průměru dílčích vodivostí:

$$\lambda_A = (1 - \varphi) \lambda_s + \varphi \lambda_f, \quad (2.17)$$

kde λ_s a λ_f jsou tepelné vodivosti pevné a fluidní fáze a φ je pórovitost systému

Pokud je struktura systému taková, že se vedení tepla uskutečňuje sériově, se všemi tepelnými toky procházejícími jak pevnou, tak i fluidní fází, pak je výsledná tepelná vodivost rovna váženému harmonickému průměru dílčích vodivostí:

$$\frac{1}{\lambda_H} = \frac{(1 - \varphi)}{\lambda_s} + \frac{\varphi}{\lambda_f} \quad (2.18)$$

Obě tyto hodnoty ohraničují momentální celkovou tepelnou vodivost λ_m shora a zdola. Platí, že λ_H je větší nebo rovna λ_A s tím, že rovnost mezi oběma hodnotami nastává pouze tehdy, jsou-li si rovny λ_s a λ_f . Pro praktické účely je hodnota λ_m nahrazována λ_G , váženým geometrickým průměrem λ_s a λ_f , jenž je definován:

$$\lambda_G = \lambda_s^{1-\varphi} \lambda_f^\varphi \quad (2.19)$$

Pro anizotropní systém má λ_m povahu vektoru. [30]

U silikátových materiálů se uplatňují všechny tři formy sdílení tepla – vedením, konvekcí a zářením. Poměr jejich účasti na sdílení tepla závisí nejen na uspořádání systému, ale i na velikosti rozdílu teplot.

Jsou-li dvě tělesa s povrchy A_1 , A_2 a teplotami T_1 , T_2 ($T_1 > T_2$) odděleny vrstvou plynu o teplotě T_f , je možné konvektivní tepelný tok vyjádřit vztahem:

$$\dot{Q}_k = A_1 \alpha (T_1 - T_f), \quad (2.20)$$

kde α je součinitel přestupu tepla z tělesa 1 do plynu.

Tepelný tok převáděný z tělesa 1 na těleso 2 zářením je:

$$\dot{Q}_r = \varphi_{12} A_1 \sigma (T_1^4 - T_2^4), \quad (2.21)$$

kde φ_{12} je efektivní úhlový součinitel, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ je Stefan-Boltzmannova konstanta

Celkový tok tepla, který se sdílí z povrchu tělesa 1, je:

$$\dot{Q} = \dot{Q}_k + \dot{Q}_r = \alpha_{ef} A_1 (T_1 - T_f), \quad (2.22)$$

kde

$$\alpha_{ef} = \alpha + \varphi_{12} A_1 \sigma \frac{T_1^4 - T_2^4}{T_1 - T_f} \quad (2.23)$$

je efektivní součinitel přestupu tepla zahrnující i vliv záření.

Přihlížíme-li i ke vlivu vedení tepla stěnou o ploše A_1 , tloušťce δ a tepelné vodivosti λ , je tepelný tok procházející stěnou a přestupující jejím povrchem A_2 do okolí prouděním a sáláním dán vztahem:

$$\dot{Q} = \frac{\Delta t}{\frac{\delta}{\lambda A_1} + \frac{1}{\alpha_{ef} A_2}} \quad (2.24) [33]$$

2.3 Lití z vodní suspenze

Tvarování keramiky litím z vodní suspenze je umožněno díky vlastnostem jílových surovin keramické směsi. Jílová složka má totiž rozhodující vliv na fyzikální a reologické vlastnosti směsi, tj. na stabilitu, litelnost, viskozitu a tixotropii suspenze.

Jílové suspenze se díky vlastnostem jílových částic chovají jako lyofilní a lyofobní koloidní disperzní soustavy.

Lyofilní disperzní soustavy jsou termodynamicky stabilní a nevyžadují dodatečnou stabilizaci. Jílové suspenze díky tomu mohou dosahovat relativně vysoké viskozity. Lyofobní disperzní soustavy jsou termodynamicky nestabilní a vyžadují zvláštní stabilizaci, bez níž se dispergované částice zvětšují až dojde k rozdělení disperzní soustavy na makrofáze. Proto jsou jílové suspenze velmi citlivé na působení elektrolytů a koloidů.

Velmi důležitou vlastností keramických systémů je jejich stabilita – kinetická a koagulační. Kinetická stabilita je funkcí stupně disperze pevné fáze a roste se zmenšováním velikosti částic, kdy se více uplatňuje Brownův pohyb. Koagulační stabilita je úměrná velikosti elektrického náboje dispergované částice, respektive jejího elektrokinetického potenciálu. Je funkcí koncentrace elektrolytu v disperzní soustavě. Koagulační stabilitu suspenze lze zvýšit přidávkem ochranného koloidu, čímž se však zvětší průměr částic a sníží její kinetická stabilita.

Na stabilitu suspenze jílová voda má rozhodující vliv koagulační stabilita, která se zvyšuje s růstem elektrokinetického potenciálu, tj. potenciálu nepohyblivé laminární vrstvy vody pevně vázané na povrchu dispergované jílové částice ζ (tzv. Zeta-potenciál), který je definován:

$$\zeta = 4\pi e d \varepsilon^{-1} \quad (2.25)$$

kde e je náboj jádra koloidní micely, d je tloušťka difuzní dvojvrstvy a ε je permitivita disperzního prostředí (v tomto případě vody).

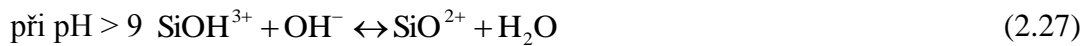
Na povrchu jílové částice dispergované ve vodní suspenzi se předpokládá vznik záporného náboje. Částice má záporný povrchový potenciál ψ_0 . To je důsledek:

- izomorfní substituce iontů Fe^{3+} a Al^{3+} za ionty Si^{4+} ve vrstvě tetraedrů SiO_4 v mřížce kaolinitu
- nepravidelnosti v uspořádání vrstev tetraedrů SiO_4 a oktaedrů $\text{Al}(\text{OH})_6$ v mřížce kaolinitu

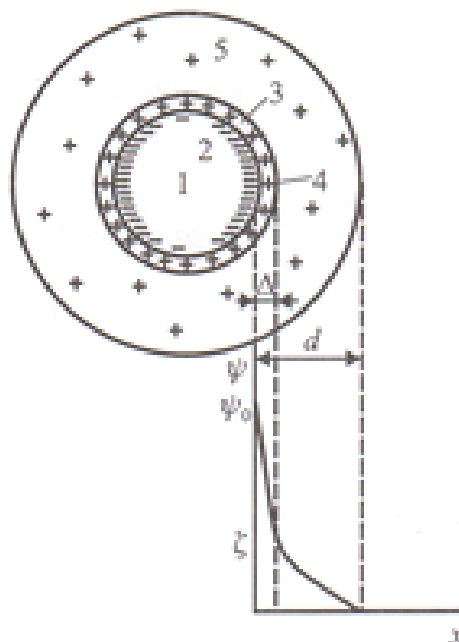
c) adsorpce iontů na povrchu částice kaolinitu nebo disociace povrchových skupin

Při styku částice kaolinitu s vodou, která je vždy částečně disociována na H^+ a OH^- ionty, vznikají na povrchu kaolinitu skupiny $SiOH^{3+}$ nebo $AlOH^{2+}$. Ty se potom disociují podle pH disperzního prostředí:

při $pH < 4$ $SiOH^{3+}$ nedisociují



Kolem jádra micely (dispergované jílové částice) se vytvoří elektrická dvojvrstva (viz obr. 6). Na povrchu částice je pevně vázána laminární vrstva vody, která se pohybuje s částicí, čímž zvětší objem částice v závislosti na velikosti povrchového potenciálu částice. Záporný potenciál povrchu ψ_0 se vyrovnává kationy v disperzním prostředí a vytvoří se tak druhá část dvojvrstvy. Na fázovém prostředí mezi adsorpcně vázanou vrstvou vody na povrchu částice a volnou vodou v disperzním prostředí se ustaví elektrokinetický potenciál ζ , který je měřítkem odpudivé síly mezi částicemi a tedy i stability suspenze.



obr. 6 Schématické znázornění koloidní micely s difúzní dvojvrstvou kolem jádra micely

Jestliže elektrokinetický potenciál dosáhne hodnoty vyšší než 30 mV, převládnu mezi částicemi odpudivé síly a disperzní systém se stabilizuje. Suspenze začne koagulovat, jestliže se sníží tloušťka dvojvrstvy d tak, že se hodnota ζ sníží pod kritickou hranici. Na částice začnou působit van der Waalovy síly, které vedou k jejich aglomeraci. Při dosažení hodnoty $\zeta = 0$ nastává tzv. izoelektrický stav a suspenze koaguluje.

2.3.1 Reologické vlastnosti keramických suspenzí

Důležitou reologickou vlastností kapalin je jejich viskozita. Dynamická viskozita kapalin je definována:

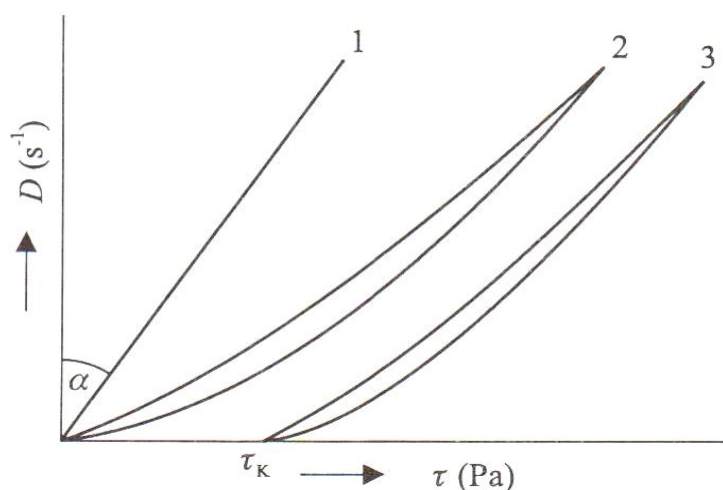
$$\eta = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\tau}{D} \quad (2.29)$$

kde α je úhel, τ tečné napětí a D je gradient rychlosti deformace.

Platí tedy také:

$$D = \frac{\tau}{\eta} \quad (2.30)$$

Keramické suspenze se zpravidla odlišují od reologického chování ideálně viskózních kapalin, tzv. newtonských, tím, že jejich viskozita není ani při konstantní teplotě konstantní veličinou, jak je znázorněno na obr. 7, kde křivka 1 odpovídá newtonské kapalině, 2 pseudoplastické kapalině a 3 plastické látce. Řadí se tak mezi kapaliny nenewtonské.



obr. 7 Závislost gradientu rychlosti deformace na tečném smykovém napětí pro různé druhy kapalin

Viskozita se u nenewtonských kapalin vyjadřuje dvěma způsoby, jako zdánlivá η_z a diferenciální η' .

Chování nenewtonské kapaliny obecně popisuje Oswald-De Vaeleův vztah:

$$\tau = KD^n \quad (2.31)$$

kde K je součinitel konzistence a exponent n je tokový index.

Zdánlivá viskozita se pak vyjádří jako:

$$\eta_z = \frac{\tau}{D} = K \cdot D^{n-1} \quad (2.32)$$

kde exponent $n = 0,5-0,8$, u newtonské kapaliny je $n = 1$.

Zdánlivá viskozita newtonské kapaliny se tedy vypočte pouze pro určitou hodnotu smykového napětí, stejně jako diferenciální viskozita nenewtonské kapaliny, která je vyjádřena vztahem:

$$\eta' = \frac{d\tau}{dD} \quad (2.33)$$

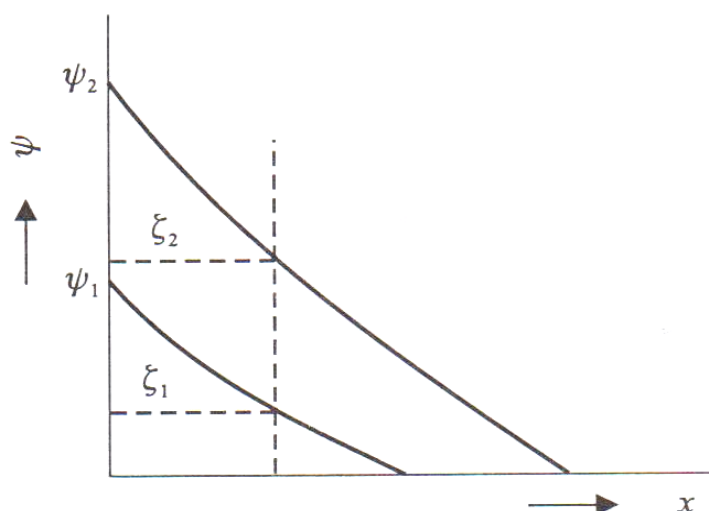
potom tedy platí také:

$$\eta' = nKD^{n-1} \quad (2.34)$$

Pro řízení hodnoty potenciálu je třeba znát také způsoby regulace velikosti elektrokinetického potenciálu.

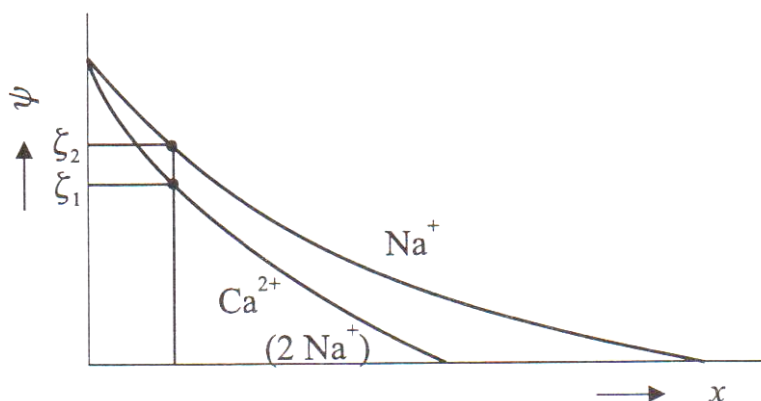
Zvýšení ζ se dosáhne:

a) zvýšením hodnoty potenciálu povrchu jádra micely ψ_0 (viz obr. 8)



obr. 8 Schématické znázornění zvýšení potenciálu jádra micely přidávkem elektrolytu

b) pomalým vyrovnáváním potenciálu povrchu ψ_0 ionty opačné polaroty (viz obr. 9)



obr. 9 Schématické znázornění vlivu druhu kationtu na velikost elektrokinetického potenciálu

Použitím elektrolytů se reguluje jak pH disperzního prostředí, tak adsorpce dalších vhodných iontů na povrchu dispergované částice.

Použitím polyelektrolytu se na jádru micely vytvoří vysoká hodnota potenciálu povrchu ψ_0 . Jestliže je povrch částice pokryt vrstvou polyelektrolytu, chová se částice jakoby sama byla tvořena pouze polyelektrolytem.

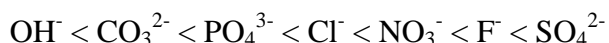
Účinnost jednotlivých kationů na hydratované částice popisuje Hofmeisterova řada:

$$\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sb}^{3+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{H}^+$$

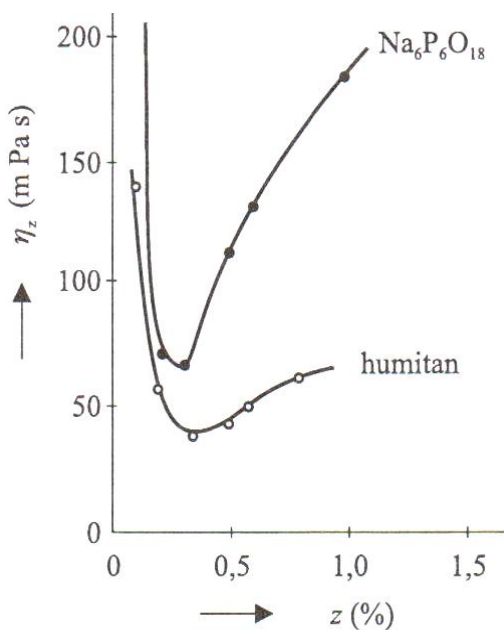
roste	←	tloušťka dvojvrstvy d	→	klesá
roste	←	elektrokinetický potenciál ζ	→	klesá
roste	←	litelnost suspenze	→	klesá
klesá	←	zdánlivá viskozita suspenze η_z	→	roste

Dispergační či peptizační účinek kationu vzrůstá s jeho klesajícím oxidačním číslem. Při shodném oxidačním čísle stoupá s iontovým poloměrem hydratovaného kationtu. Nejvíce hydratované jsou kationty na levé straně Hofmeisterovy řady s výjimkou H^+ a OH^- v důsledku jejich vysoké adsorbovatelnosti.

S poklesem tloušťky dvojvrstvy a poklesem elektrokinetického potenciálu klesá dispergační účinek iontu a zvyšuje se účinek koagulační. Kterýkoliv kationt je možné vytlačit z adsorpční sféry dostatečným přebytkem kationtu jiného. Snáze se vytlačují ty kationty, které jsou od uvažovaného kationtu v Hofmeisterově řadě nalevo. Míru adsorbovatelnosti kationtu lze ovlivnit také volbou aniontu. Jejich peptizační účinek je vyjádřen v následující Hofmeisterově řadě:



Přidavky elektrolytu či polyelektrolytu, tzv. ztekutiva, vedoucí ke zvyšování elektrokinetického potenciálu, způsobují snižování zdánlivé viskozity suspenze. Po dosažení optimálního přídávku ztekutiva však další zvyšování koncentrace iontů hodnotu elektrokinetického potenciálu dispergované částice snižuje a vede k opětovnému zvýšení zdánlivé viskozity suspenze (viz obr. 10).



obr. 10 Příklad závislosti zdánlivé viskozity vodné suspenze na koncentraci ztekutiva

Zdánlivá viskozita závisí také na objemovém podílu dispergované pevné fáze. Pro nízké koncentrace platí Einsteinova rovnice:

$$\eta_z = \eta_0 \cdot (1 + 2,5 C) \quad (2.35)$$

kde η_0 je viskozita disperzního prostředí, C je objemový poměr pevné fáze k celkovému objemu suspenze.

Pro jílové suspenze se uplatňuje vztah ve tvaru:

$$\eta_z = \eta_0 \cdot (1 + C) + K_1 C - K_2 C^2 \quad (2.36)$$

kde K_1 je faktor závislý na tvaru jílových částic a aktivitě jejich povrchu, K_2 je faktor závislý na vlastnostech skupiny jílových minerálů.

Zdánlivá viskozita keramických suspenzí se zvyšuje se zvyšováním objemového podílu pevné fáze.

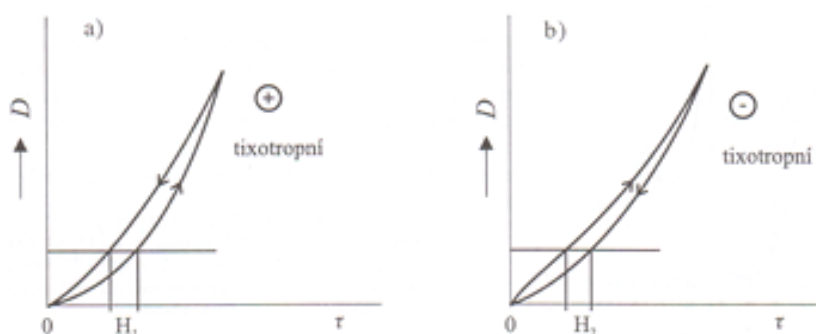
Podstatný vliv na zdánlivou viskozitu suspenzí má i teplota, neboť změnou teploty se mění viskozita disperzního prostředí i efektivní velikost částic. Závislost zdánlivé viskozity suspenzí na teplotě se vyjadřuje rovnicí:

$$\eta_z = a \cdot e^{b/T} \quad (2.37)$$

kde a , b jsou konstanty, T je termodynamická teplota

Zdánlivá viskozita keramických suspenzí se zvyšováním teploty většinou klesá.

Významnou vlastností keramických suspenzí je také tixotropie. Je definována jako časově závislé postupné rozrušování struktury při pohybu suspenze a její pozvolné obnovování v klidovém stavu. Projevem rozrušování suspenze je snižování její viskozity a meze toku se zvyšováním tečného napětí. Rozlišují se suspenze kladně tixotropní – zvyšováním tečného napětí τ jsou hodnoty gradientu rychlosti deformace D nižší než při snižování τ . U suspenzí záporně tixotropních (tzv. reopexních) je tomu naopak (viz obr. 11).



obr. 11 Reologické křivky tixotropních suspenzí. a) kladně tixotropní. b) záporně tixotropní (reopexní)

2.4 Provzdušňující přísady do betonů

Provzdušňování je proces, při kterém jsou do betonu včleňovány malé vzduchové bublinky, které se posléze stávají součástí matrice. Bublínky jsou dispergovány v zatvrdlé

cementové pastě, avšak nejsou její součástí (dle definice). Tento efekt je vyvolán použitím provzdušňujících přísad, které jsou přimíchány s ostatními složkami v míchačce.

Provzdušňování bylo objeveno náhodou koncem 30. let, kdy bylo zjištěno, že betonové dlaždice připravené z některých betonů byly oproti ostatním odolnější a srovnatelně kvalitně odolávaly účinkům mrazu. Bylo zjištěno, že při přípravě odolnějších betonů byly použity látky jako hovězí tuk, steatit vápenatý a rybí tuk, které posloužily jako provzdušňující činidla.

Provzdušňování zlepšuje zpracovatelnost a konzistenci cementového těsta a snižuje riziko tečení a segregace. Pevnost betonu je snížena dokud není efekt provzdušňujících přísad vyrovnán obvyklými rozměrovými změnami. Dalším výrazným jevem je velký nárůst mrazuvzdornosti u provzdušněných betonů, přídavek těchto přísad však nechrání beton před defekty vzniklými v hotových výrobcích v důsledku mrznutí a tání obsažené vody – chrání pouze cementovou pastu. [6]

2.4.1 Složení a výroba

Provzdušňující přísady patří mezi tenzidy, což jsou látky, jejichž molekuly jsou silně adsorbovány na rozhraních vzduchu a vody nebo pevných látek a vody. To znamená, že molekuly jsou vytaženy z roztoku a následně koncentrovány na povrchu. Takovéto molekuly se označují jako amfipatické. Mají dvojitou povahu, kdy jeden konec molekuly je polární a druhý nepolární. Polární konec je někdy označován jako hlava, nepolární jako ocas molekuly.

Polární konec molekuly může být trojího typu. Je-li nabit záporně, látku označujeme jako anionaktivní tenzid. Do této skupiny patří například karboxyláty (COO^-), připravené neutralizací karboxylových kyselin, sulfonáty (SO_2O^-) připravené ze sulfonových kyselin, a estery kyseliny sírové (SO_3O^-). Nese-li hlava kladný náboj, pak hovoříme o kationaktivních tenzidech. Nejběžnějšími zástupci této skupiny jsou substituované amoniiové ionty (RNH_3^+). Pokud je polární část bez náboje, pak se jedná o neionogenní tenzid. Do této kategorie spadají např. polyoxyethylenované sloučeniny, u nichž je polarita a rozpustnost odvozena od struktury $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x$.

Nepolárním ocasem molekuly bývá často přímý nebo rozvětvený řetězec uhlovodíkových skupin sestávající ze zhruba 8-20 uhlíkových atomů, alkyl-benzenových skupin (s 8-15 uhlíky v alkylovém řetězci) nebo větších polymerních struktur. Tato část musí být srovnatelně velká, aby mohla být zajištěna výrazná povrchová aktivita, kterou by kratší řetězec zajistit nedokázal.

Díky povaze molekuly se její části mohou po adsorpci na povrchu uspořádat tak, aby byla každá z nich orientována ve směru k preferované fázi. Kupříkladu na rozhraní vzduch-voda setrvává polární část ve vodě, zatímco nepolární část je vytažena z vody a její větší či menší část trčí v plynné fázi. Tato schopnost je důvodem silné adsorpce těchto molekul na povrch a její povrchové aktivity. Jedním z důsledků této adsorpce je snižování povrchového napětí; čím vyšší je koncentrace tenzidu v roztoku, tím je povrchové napětí nižší.

Je třeba poznamenat, že většina tenzidů, včetně velkého množství mýdel, pracích prostředků a smáčedel, může být potenciálně využita jako provzdušňující činidlo do betonů. Ne všechny jsou dostatečně vhodné a navíc kriticky důležité vlastnosti provzdušněného systému závisí na typu použitého činidla. Běžně se využívají činidla, která nejsou příliš nákladná a navíc se ukázala být spolehlivými. [6]

2.4.2 Typy provzdušňujících přísad

Komerčně využívané provzdušňující přísady tvoří poměrně malou část tenzidů. Dělíme je do sedmi skupin:

1. Soli dřevních pryskyřic. Tato skupina je pravděpodobně nejběžněji užívaným typem provzdušňujících přísad. Pro praktické účely se nejčastěji používá neutralizovaná vinsolová pryskyřice (NVP). Vinsol je nerozpustný zbytek po destilaci a extrakci borových pařezů, prováděných za účelem výroby jiných látek. Jedná se o složitou směs fenolů, karboxylových kyselin a dalších složek. Zvýšení rozpustnosti vinsolu dosáhneme neutralizací hydroxidem sodným. Vzniklý roztok se běžně komerčně využívá jako provzdušňující přísada.
2. Syntetické prací prostředky (detergenty). Sem patří hlavně alkyl-aryl sulfonáty, což je poměrně běžná skupina sulfonátů. Alkylovými skupinami jsou obvykle složité zbytky zpracování ropy, které jsou kondezovány s benzenem, načež je produkt sulfonován a neutralizován za vzniku rozpustné soli.
3. Soli sulfonovaného ligninu. Jedná se o vedlejší produkty výroby papíru. Jsou to poměrně slabá provzdušňovací činidla a nejsou k tomuto účelu tolik využívána, výraznější uplatnění nacházejí jako plastifikátory a regulátory tuhnutí.
4. Soli kyselin obsažených v ropě. Tyto soli jsou vedlejším produktem rafinace ropy. Zbytek po úpravě ropy kyselinou sírovou obsahuje ve vodě rozpustné sulfonáty, které jsou následně neutralizovány hydroxidem sodným.
5. Soli látek bílkovinné povahy. Jedná se o produkty masného průmyslu. Sestávají ze solí složité směsi karboxylových kyselin a aminokyselin. Poměrně málo činidel spadá do této kategorie.
6. Mastné a pryskyřičné kyseliny a jejich soli. Vyrábí se z různých surovin. Může se jednat o mýdla vzniklá zmýdelněním zvířecího loje, avšak vápenaté soli těchto tenzidů jsou nerozpustné, což způsobuje jejich menší využití pro provzdušňování betonů, protože krátce po smíchání dojde k nasycení vodné fáze hydroxidem vápenatým. Běžně jsou využívány také rostlinné oleje. Patří sem i tallol, vedlejší produkt papírenského průmyslu sestávající ze směsi mastných kyselin a pryskyřičných kyselin.
7. Organické soli sulfonovaných uhlovodíků. Patří sem například produkty ze skupiny 4 neutralizované triethanolaminem. [6]

2.4.3 Působení provzdušňovacích přísad

Vzduchové bubliny vznikají mícháním. Veškerý efekt provzdušňujícího přípravku spočívá ve stabilizaci vzniklých bublin, nikoliv v jejich tvorbě.

V průběhu míchání se uplatňují dva procesy. Prvním je vmíchání vzduchu vířením, jak je možno vidět při míchání jakékoliv kapaliny. Vzduch je vtažen do víru a následně rozdispergován do malých bublinek. V mísičích pánvového typu vznikají víry průchodem mísičích těles přes hmotu. V bubnových mísičích se víry vyskytují především na koncích výčnělků, do nichž se hmota sesouvá. Aby vznikly víry, musí být hmota více či méně tekutá, avšak předpokládá se, že i u suchých směsí lze hnětením vmíchat vzduch do směsi se stejnými účinky, jako u směsí tekutých.

Druhý proces se týká jemného materiálu, který funguje jako jakási 3D síť k zachytávání a zadržení vzduchových bublin, zatímco hmota přepadává během míchání.

Tyto procesy jsou zodpovědné za včlenění vzduchu do plastické směsi během míchání a uplatňují se bez ohledu na to, zda je přidáno provzdušňující činidlo. I když je směs neprovzdušněná, pořád obsahuje malé množství vzduchu.

Cílem provzdušňujících přísad je stabilizovat malé bubliny a zajistit, aby zůstaly ve směsi. Existuje několik způsobů, jakými k tomu dochází.

Bez provzdušňující přísady dojde relativně snadno k uvolnění vzniklých bublin ze směsi. Bubliny koagulují a vytvářejí tak větší celky, načež vystupují na povrch během míchání a prasknou.

Jeden ze stabilizujících účinků je důsledkem adsorpce provzdušňujícího činidla na povrch bubliny. Adsorbované molekuly na něm vytváří film a jsou orientovány polárními konci do vodné fáze. Nese-li molekula náboj, bublina tento náboj přijme. Tím pádem jakmile se dvě bubliny v průběhu míchání přiblíží k sobě navzájem, v důsledku elektrostatického odporu nedojde k jejich koagulaci a obě bubliny zůstanou oddělené. Jedná se o princip podobný principu stabilizace emulzí.

Druhým účinkem těchto činidel je orientace vodné vrstvy kolem bublin o tloušťce několika molekul. Vzniklý tzv. hydratační obal udržuje bubliny oddělené a zároveň stabilizuje a deflokuluje celý systém. Tento účinek převládá u neionogenních činidel, která nemohou ovlivnit potenciál bubliny. V tomto kontextu není nevýznamná ta skutečnost, že použití neionogenních činidel vede ke slabšímu provzdušnění a větším bublinám než je tomu u činidel s elektrickým nábojem.

Jedním z důsledků snižování povrchového napětí tenzidy je stabilizace bublin vůči mechanické deformaci ve smyslu tzv. Marangoniho efektu. Tento jev je závislý na lokálních dynamických změnách povrchového napětí způsobených deformací bublin. Výsledkem je protiakce, která má tendenci vyvážit deformaci. Na podobném mechanismu funguje stabilizace pěn.

Druhý důsledek u anionaktivních provzdušňovadel zřejmě souvisí s rozsahem rozpuštění složek vodné fáze betonové směsi. V praxi to znamená do jaké míry jsou jejich vápenaté soli nerozpustné, zatímco koncentrace vápenatých iontů v roztoku rapidně stoupá s pokračující hydratací cementu, až dojde k přesycení roztoku. Je-li vápenatá sůl činidla nerozpustná, dojde k jejímu vysrážení z roztoku. Dojde-li k adsorpci anionických molekul na povrch bublin a následně k jejich koncentraci, vzniklé precipitáty zde vytvoří obzvláště velké shluky. Dle Mielenze a spol. jsou vzniklé filmy na povrchu bublin dostatečně tlusté a pevné, aby mohly stabilizovat bubliny a zabránit jejich koagulaci. Podle Dodsona dochází i k opačné akci, při níž je činidlo vylučováno z roztoku vápenatými ionty a stává se tak neaktivním. Podle něj přispívá k tomuto jevu dlouhá doba míchání.

Je možné, že takto vzniklé filmy fungují na podobném principu jako ochranné koloidy. Je třeba mít na paměti, že mnoho provzdušňujících přípravků jsou komplexní směsi, přičemž některé složky mohou vést ke vzniku nerozpustných produktů, zatímco ostatní složky zůstanou v roztoku, adsorbují na povrch bublin a snižují povrchové napětí.

Je známo, že kationaktivní a neionogenní činidla, která nemohou v betonové směsi způsobit tvorbu nerozpustných precipitátů, způsobují provzdušnění směsi. Dobrymi provzdušňovadly jsou rovněž anionaktivní činidla, jejichž vápenaté soli jsou ve vodě rozpustné (např. sulfonáty). Zdá se tedy, že mechanismus tvorby filmu, není zcela nezbytný.

Další možností stabilizace směsi je adsorpce činidel na zrna cementu. Po smáčení vodou dojde k pokrytí zrn hydratačními produkty a v důsledku adsorpce vápenatých iontů se na částicích vytvoří kladný náboj. Předpokládá se, že provzdušňující činidlo je adsorbováno na povrch zrna elektrostatickými interakcemi mezi kladným povrchem a záporným iontem anionaktivního tenzidu. Díky tomu se částice stane hydrofobní, což vede k přitažení cementových částic k bublinám. Protože jsou částice většinou menší než bubliny, dochází ke vzniku cementového povlaku na povrchu bublin, což brání jejich koagulaci.

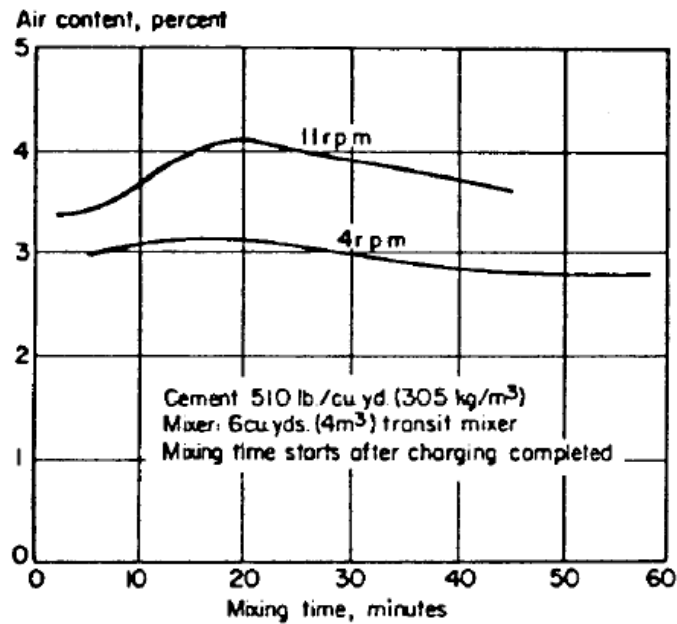
Po vytvoření a stabilizaci bublin nastává fáze, která ovlivňuje jejich konečný tvar. Jedná se o odstranění vzduchu z malých bublin a difuzní přenos z jedné bubliny do druhé.

Tlak uvnitř bubliny je větší než v jejím okolí. Rozdíl těchto tlaků se nazývá kapilární tlak. Velikost tohoto tlaku je nepřímo úměrná velikosti bubliny. Protože rozpustnost plynu v kapalině je úměrná jeho tlaku, vzduch se bude vytrácet z malých bublin a vytvářet kolem nich koncentrovanější roztok než jaký je okolo velkých bublin. Následně dojde k přenosu v důsledku difuze ve směru koncentračního gradientu, ve výsledku tak dojde k přenosu vzduchu z malých bublin k větším. Výsledkem bude širší distribuce velikostí bublin a vymizení bublin menších než 4 μm v průměru. [6]

2.4.4 Faktory ovlivňující provzdušnění

Množství vzniklých vzduchových bublin ovlivňují tyto faktory:

1. Dávkování činidla. Čím vyšší dávka provzdušňovačla, tím vyšší množství vzniklého vzduchu. Pro většinu činidel vykazuje tento efekt parabolickou závislost a při vyšších dávkách se začíná rozdíl srovnávat.
2. Sednutí kužele. Čím vyšší je hodnota sednutí betonového kužele, tím vyšší bude u směsi obsah vzduchu. Zintenzivnění poklesu o zhruba 7,5 cm odpovídá zvýšení provzdušnění o 1 %. Větší obsah vody povede ke zvýšení tekutosti směsi, což usnadní vmíchání vzduchu do směsi. Přidaná voda rovněž obalí částice plniva a vytvoří tak větší prostor pro vznik bublin. U vyšších hodnot sednutí, v oblasti kolem cca 18 cm vede zvýšená tekutost směsi k vyšším ztrátám vzduchu v průběhu přípravy kužele, tím pádem hodnota mírně poklesne.
3. Granulometrie plniva. Se zvyšující se hodnotou maximální velikosti zrna se snižuje požadavek na množství vzduchu ve směsi. Jemná frakce plniva slouží jako síť pro zachytávání vzduchu v průběhu míchání. Čím větší je podíl jemného plniva ve směsi, tím intenzivnější bude provzdušnění betonu. Kromě podílu plniva se rovněž uplatňuje jeho velikost a jakost. Kritickými faktory jsou množství a velikost prostorů mezi částicemi.
4. Přítomnost jemně mletých složek. Přítomnost jemně mletých složek vede ke snížení obsahu vzduchu a zvýšení potřebné dávky provzdušňujícího činidla. Je to způsobeno jednak tím, že velmi jemné částice spotřebují více vody, která posléze chybí při tvorbě a stabilizaci bublin, jednak tím, že větší povrch částic vede k adsorpci molekul činidla a ty pak rovněž chybí v provzdušňovacím procesu.
5. Teplota. Vyšší teplota vede k nižšímu provzdušnění a naopak. Platí to i v případě, že je přidaná voda modifikována za účelem udržení stálého sednutí kužele. Tento vliv se intenzivněji uplatňuje u směsi s vyššími hodnotami sednutí.
6. Další přísady. Pokud jsou ve směsi rovněž přítomny lignosulfonové plastifikátory, postačí nižší přídavek provzdušňujícího činidla, neboť lignosulfonany samy o sobě vykazují mírné provzdušňovací účinky.
7. Chemické složení cementu. Cementy s vysokým obsahem alkálií podporují vznik bublin snáze než méně alkalické cementy. Pro vysoce alkalické cementy je tudíž zapotřebí méně činidla.
8. Míchání. Vyšší rychlosti míchání vedou k vyššímu provzdušnění. Delší čas míchání mírně zvyšuje obsah vzduchových bublin, avšak po určité době začne množství vzniklých bublin klesat (viz obr. 12). Čím nižší sednutí směsi, tím dříve nastane maximální hodnota provzdušnění.



obr. 12 Závislost obsahu vzduchových bublin na době míchání

9. Vibrace. Vibrace redukuje vznik vzduchových bublin. Nejrychleji mizí velké bubliny. [6]

2.4.5 Další poznatky ohledně provzdušňujících přísad

Ouyang a kol. se zabývali provzdušňujícími účinky směsi sestávající z 50 % polyoxyetylen nonylfenoleteru a 50 % dodecylsulfátu sodného. Z jejich výzkumu vyplynulo, že vhodná dávka této směsi zvýší nejen tekutost systému, ale také pevnost v tlaku cementové matrice. Nadměrný přídavek činidla naopak pevnost sníží. [7]

Yang a kol. zjistili, že přípravek na bázi triterpenoidu saponinu vede k vysoké stabilitě vzniklých bublin, kvalitnímu systému bublin, dobré zpracovatelnosti směsi, snížení krvácení betonu a ztrát pevnosti v tlaku, vysoké mrazuvzdornosti, apod. Mnohé z těchto vlastností dokonce nejsou horší než u betonů provzdušněných vinsolem. [8]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

- kaolín Sedlec 1A
- hlinitanový cement SECAR 71
- plastifikátor CHRYSO®Fluid CE 40 W
- provzdušňovací přísady MICROPORAN, MICROPORAN 2 a PORALAN STA (Stachema CZ) a MAPEPLAST PT1, MAPEPLAST PT2 a MAPEAIR 100 (MAPEI spol., s.r.o.)

3.1.1 Použitá provzdušňovadla

Vlastnosti použitých provzdušňovacích přípravků porovnává Tabulka 2.

Tabulka 2 Vlastnosti použitých přípravků dle technických listů [9], [10], [11], [12], [13], [14]

název	vzhled	hustota ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	obsah sušiny (%)	pH	max. obsah Cl^- (%)
MICROPORAN	čirá až slabě zakalená kapalina	$1\ 015 \pm 2$	$4,5 \pm 0,5$	9-11	0,1
MICROPORAN 2	čirá až slabě zakalená kapalina	$1\ 005 \pm 2$	1,8-2,3	9-11	0,1
PORALAN STA	čirá až slabě zakalená kapalina	$1\ 008 \pm 3$	$4,5 \pm 0,5$	6-8	0,1
MAPEPLAST PT1	hnědá kapalina	$1\ 020 \pm 20$	11 %	9,6	0,1
MAPEPLAST PT2	světle žlutá kapalina	$1\ 020 \pm 20$	7,5-8	neuveďeno	0
MAPEAIR 100	světle modrá kapalina	990-1 030	neuveďeno	7-9	neuveďeno

3.2 Optimalizace přípravy pěn a jejich stabilizace

V plastové nádobě o objemu 2 000 ml byla vytvořena směs plastifikátoru CHRYSO®Fluid CE 40 W a destilované vody v poměru 2,5:100. Veškerá měření týkající se optimalizace přípravy pěn byla prováděna v systému sestávajícím ze 180 g kaolínu a 150 ml směsi plastifikátor-voda.

Nejdříve byl orientačně porovnán vliv jednotlivých provzdušňovacích přísad. Do směsi plastifikátor-voda bylo přidáno 1 % (1,5 ml) provzdušňovadla. Systém byl míchán po dobu 10 minut na stupni 2. U přísady, která se osvědčila nejlépe, byla následně proměřena závislost objemové hmotnosti na použité dávce činidla a posléze i na vlivu podmínek míchání. Zde byl

zkoumán vliv doby míchání, použitého stupně (frekvence) a použitého míchadla (plastové míchadlo a kovová metla).

Po zvolení optimální dávky provzdušňovací přísady a optimálních podmínek míchání byla provedena příprava stabilizovaných pěn. V míchací nádobě bylo opět smícháno 180 g kaolínu se 150 ml směsí plastifikátor-voda. Po uplynutí potřebné doby bylo do systému vmícháno 18 g hlinitanového cementu SECAR 71 a konzistence směsi byla upravena dalším přídavkem vody s plastifikátorem. Poté byla pěna převedena do formy, v níž byla ponechána po dobu 24 hodin, dokud nedošlo k jejímu ztuhnutí.

3.2.1 Sušení a výpal připravených pěn

Po vyjmutí z formy byly pěny umístěny do sušárny, kde byly sušeny až do úplného odpaření fyzikálně vázané vody. Pro sušení byl zvolen následující režim:

1. sušení při teplotě 60 °C po dobu 24 hod
2. zvýšení teploty sušení na 80 °C a výdrž na této teplotě po dobu 24 hod
3. zvýšení teploty sušení na 100 °C a výdrž na této teplotě po dobu 24 hod

Po vysušení byly pěny vloženy do kanthalové pece a vypáleny. Výpal byl prováděn při tomto režimu:

1. nárůst teploty rychlostí 1 °C/min na hodnotu 1 200 °C
2. výdrž na teplotě 1 200 °C po dobu 2 hod
3. vychladnutí na laboratorní teplotu

3.2.2 Stanovení objemové hmotnosti

Při přípravě pěn byla objemová hmotnost suspenzí kontrolována zvážením pěny v nádobě o známém objemu. U vysušených a vypálených pěn byla objemová hmotnost stanovena výpočtem podle vzorce:

$$\rho = \frac{m}{a \cdot b \cdot c} \quad (3.1)$$

3.3 Plnění žárobetonů

Do formy o rozměrech 4 x 4 x 16 cm byla připravena tělesa ze směsí sestávajících z kaolínu a různých plniv (viz Tabulka 3).

Tabulka 3 Přehled použitých plniv [31], [32]

plnivo	popis
expandovaný perlit	lehká, zrnitá, pórovitá hmota bílé nebo šedobílé barvy, vzniká tepelným zpracováním perlitu (amorfní křemičitan hlinitý sopečného původu) při 850-1150 °C
cenosféry	šedý nebo bílý sférický sypký materiál,

	získávají se plavením z popílku
šamotový zlom frakce 1-3 mm	šamotový odpadní zlom z produkce PD Refractories CZ a.s.
kuličkový korund	dutý sférický syntetický materiál na bázi Al_2O_3

Postup přípravy směsí byl obdobný jako v případě přípravy stabilizovaných pěn s tím rozdílem, že po stabilizaci pěny bylo do směsi přidáno plnivo a opět byla upravena konzistence směsi. Sušení a výpal probíhal identicky jako u pěn bez ostřiva.

3.4 Použité metody a přístroje

3.4.1 TG-DTA

Termogravimetrická analýza (TG) měří změny hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě. Pokud se složení vzorku nemění, je závislostí vodorovná přímka. Jakmile začne nastávat úbytek hmotnosti, dochází ke změnám složení. Na křivce se objeví sestupný schod. Teploty, při kterých se tyto změny dějí, souvisí se složením, velikost těchto změn s obsahem složky zodpovědné za úbytek hmotnosti. Celou křivku lze vynášet také jako derivační a potom má tvar píků.

Zařízení pro TG vyžaduje píčku, ve které je kelímek na vzorek napojený na citlivé váhy, tzv. termováhy. Atmosféra okolí vzorku je inertní.

Na rozlišovací schopnost zařízení má vliv velikost vzorku, rychlost zahřívání nebo chlazení, a inertní plyn. Obecně platí, že pro vyšší rozlišovací schopnost je výhodná menší velikost vzorku, nižší rychlost ohřevu (chlazení) a vyšší tepelná vodivost inertní atmosféry.

Diferenční termická analýza (DTA) měří teplotní rozdíl mezi vzorkem a srovnávacím materiálem jako funkcí teploty při zahřívání nebo ochlazování materiálu. Teplotní rozdíly mezi sledovanými látkami se objevují v důsledku tepelně zabarvených fyzikálních a chemických dějů. DTA křivka je závislost teplotního rozdílu na teplotě (čase).

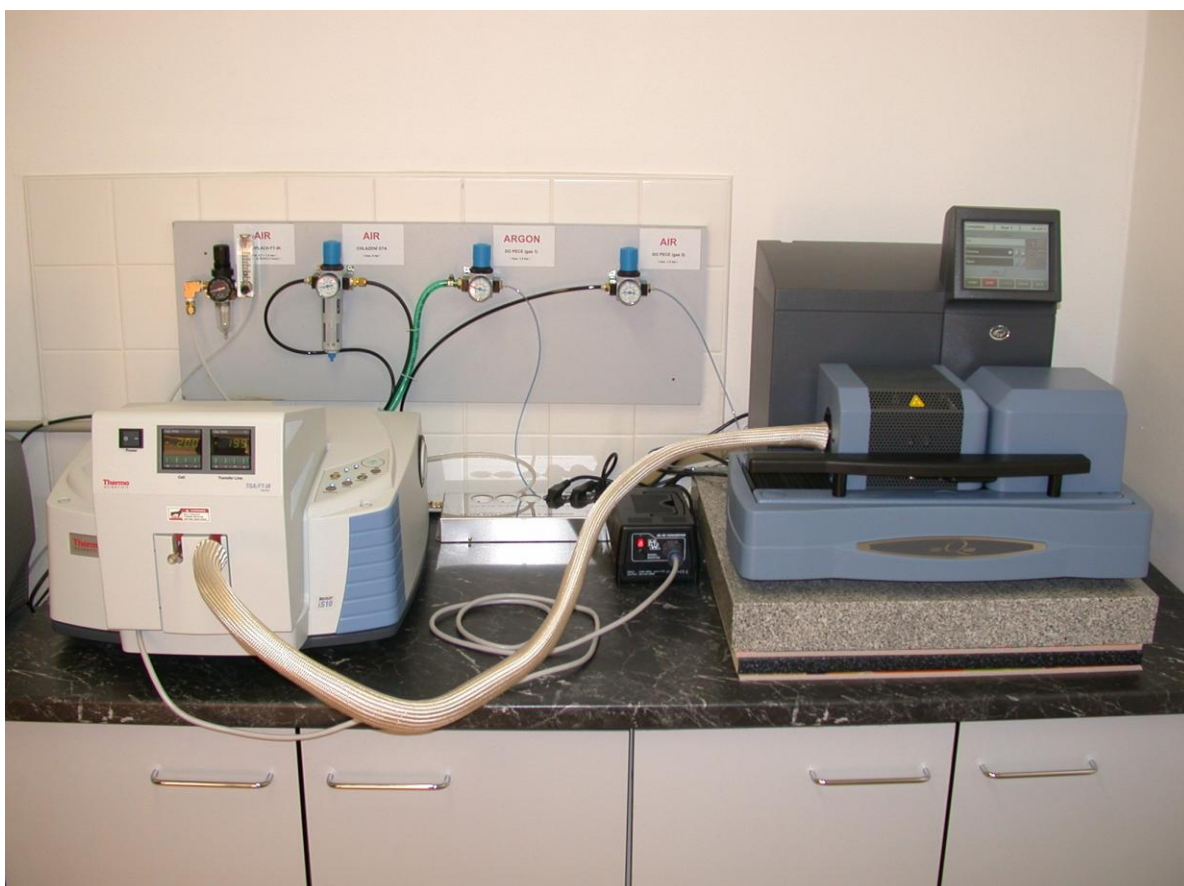
Ve srovnávacím vzorku během teplotních změn nenastávají žádné fyzikální ani chemické přeměny. Jestliže ve zkoumaném vzorku nastane při určité teplotě exotermický pochod, projeví se to zvýšením teploty proti srovnávacímu materiálu a na grafické závislosti se objeví maximum. Naopak při endotermickém ději ve vzorku se na křivce objeví minimum. Jestliže je za tento děj zodpovědná určitá složka vzorku, příslušná kladná nebo záporná odchylka (pík) je tím větší, čím je složky ve vzorku více. Plocha píku odpovídá vybavenému nebo spotřebovanému teplu tepelně zabarveného děje. Druh složky souvisí s polohou píku na vodorovné ose teplot.

Základem zařízení pro DTA je píčka válcového tvaru. V její ose je pár malých kelímků spojených s teplotními čidly (termočlánky) pro vzorek a srovnávací látku. Ohřev je elektrický,

případné ochlazení se provádí stlačeným vzduchem. Atmosféra kolem kelímku je zpravidla inertní, zvláště při práci ve vysokých teplotách.

Obě metody lze v moderních zařízeních výhodně kombinovat, čímž získáme vedle sebe obě křivky. Při tepelných rozkladech je možné analyzovat i unikající plyny infračervenou spektrometrií FTIR nebo hmotnostní spektrometrií. [16]

Měření TG a DTA křivek bylo provedeno na přístroji pro simultánní TG-DTA-EGA analýzu TA INSTRUMENT Q600 + THERMO NICOLET IS10, zobrazeném na obr. 13.



obr. 13 Přístroj pro simultánní TG-DTA-EGA analýzu TA INSTRUMENT Q600 + THERMO NICOLET IS10 [17]

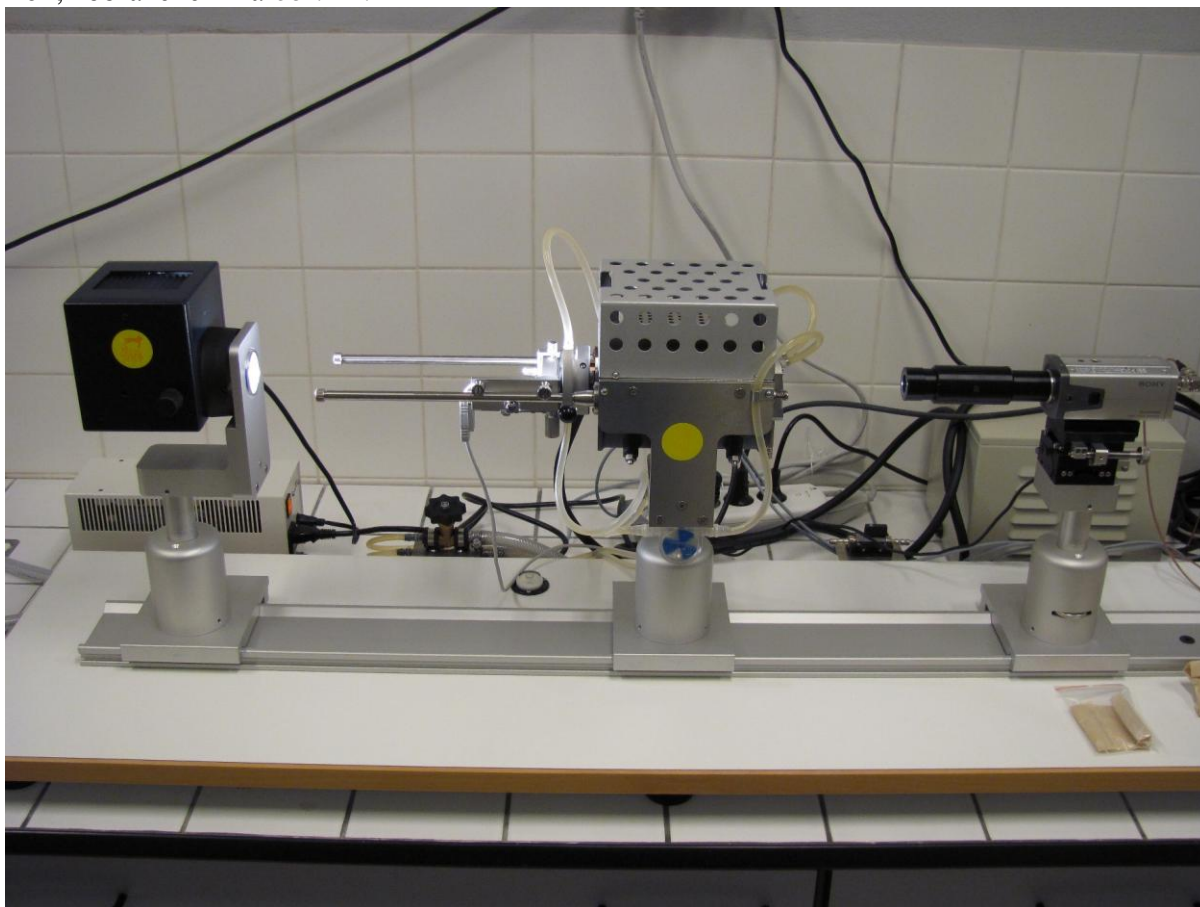
3.4.2 Žárová mikroskopie

Žárová mikroskopie kombinuje mikroskopii s termickou analýzou za účelem studií vlastností materiálů jako funkce teploty a času. Umožňuje získat informace o zkoumané sloučenině se zřetelem k teplotě tání a dalším přeměnám během ohřevu tím, že lze díky ní sledovat změny způsobené zvyšováním teploty.

Mezi charakteristiky a procesy, které lze analyzovat pomocí žárového mikroskopu, patří rozsah teplot tání, nukleace a růst krystalů nebo jejich transformace.

Přístroj se skládá ze zahřívací komory s držákem vzorku spojeným s vhodně polarizovaným světelným mikroskopem a systémem umožňujícím měření snímků a teploty. [18]

Připravené žárobetony byly zkoumány na žárovém mikroskopu Hesse Instruments EM201, zobrazeném na obr. 14.



obr. 14 Žárový mikroskop Hesse Instruments EM201 [19]

3.4.3 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) nám umožňuje získat informace o chemickém složení a krystalografické struktuře zkoumaných látek.

Krystalová mřížka představuje pravidelné uspořádání atomů v prostoru. Ty vytvářejí paralelní roviny, přičemž jedna od druhé je vzdálená o vzdálenost d , která závisí na povaze materiálu.

Je-li vymrštěno monochromatické rentgenové záření o vlnové délce λ do krystalického materiálu pod úhlem θ , dochází k difrakci záření, pouze pokud se vzdálenost uražená paprsky odraženými sérií rovin liší o celé číslo n vlnových délek. [20]

Vztah mezi mezivinnou vzdáleností, úhlem difrakce a vlnovou délkou popisuje Braggův zákon:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (3.2) \quad [21]$$

K rentgenové difrakční analýze vypálené matrice byl použit rentgenový difraktometr Panalytical Empyrean (obr. 15).



obr. 15 Rentgenový difraktometr Panalytical Empyrean [22]

3.4.4 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) emituje soustředěný svazek elektronů nad povrchem vzorku. Elektrony ve svazku interagují se vzorkem za vzniku různých signálů, které mohou být využity k získání informací o topografii nebo složení vzorku.

Elektrony jsou vytvářeny ve zdroji a urychleny v koloně, načež prochází systémem čoček a štěrbin, kde jsou uspořádány do svazku. Vzniklý svazek elektronů doputuje až k povrchu vzorku, umístěnému v evakuované komoře. Pozice svazku elektronů na vzorku je kontrolována pomocí cívek umístěných nad objektivem. Paprsek snímá povrch vzorku, přičemž v důsledku jeho interakce s povrchem vzorku dochází k tvorbě signálů, které jsou zaznamenány pomocí detektorů.

Při interakci elektronů se vzorkem dochází ke vzniku sekundárních elektronů, zpětně odražených elektronů a charakteristického rentgenového záření. Tyto signály jsou zaznamenávány v jednom nebo více detektorech a dochází k tvorbě obrazů, které jsou posléze zobrazeny na obrazovce počítače. Poté, co elektron narazí na povrch vzorku, pronikne několik mikrometrů do jeho hloubky, přičemž hloubka průniku závisí na urychlovacím napětí elektronů a hustotě vzorku. Mnoho signálů, např. sekundární elektrony a rentgenové záření, vzniká uvnitř vzorku v důsledku této kolize. [23]

Ke skenovací elektronové mikroskopii vypálených žárobetonů byl použit přístroj JEOL JSM-7600F uvedený na obr. 16.



obr. 16 Skenovací elektronový mikroskop JEOL JSM-7600F [23]

3.4.5 Stereomikroskopie

Stereomikroskopy se používají při zkoumání vzorků v odraženém světle (episkopické osvětlení) a v procházejícím světle (diaskopické osvětlení). Často jsou oba druhy osvětlení kombinovány, aby se získalo výhodnější rozeznávání důležitých vlastností vzorku pro lepší stanovení jeho charakteristiky.

Stereomikroskopy se používají pro tří-rozměrné zobrazování, kde je vjem hloubky a kontrastu důležitý pro interpretaci struktury vzorku. Široké zorné pole a proměnné zvětšení u stereomikroskopů je určuje pro aplikace v průmyslovém i biologickém prostředí pro výzkum a manipulaci s jemnými a citlivými živými organismy.

Stereomikroskopy s osvětlení GFP umožňují studium širokého rozsahu vzorků. Kombinace fluorescenčního osvětlení a stereoskopického pohledu v širokém zorném poli dovoluje pracovat s pinzetami, pipetami a mikromanipulátory. [26]

3.5 Stanovení pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku

Připravená zkušební tělíska z plněných žárobetonů byla testována na přístroji DESTTEST 3310 COMPACT A (obr. 17) od společnosti Beton System. Jedná se o komplexní zkušební pracoviště pro pevnostní zkoušky v oblasti stavebních hmot. Pro stanovení pevnosti připravených těles v tahu za ohybu byla využita lamačka BS-10, pro stanovení pevnosti v tlaku byl využit lis BS-300. Parametry obou použitých zařízení zobrazuje Tabulka 4.

Tabulka 4 Technické parametry lamačky BS-10 a lisu BS-300 [28]

	BS-10	BS-300
Jmenovitá zatěžovací síla (kN)	10	300
Minimální zatěžovací síla (kN)	0,2	6
Rychlost zatěžování (Ns^{-1})	5÷999	0,3÷99,9k
Přesnost měření (%)	±1	±1
Výška pracovního prostoru (mm)	55	55
Zdvih tlakového válce (mm)	55	55



obr. 17 Hydraulický lis pro mechanické testování BETONSYSTEM DESTTEST 3310 [29]

3.6 Měření tepelné vodivosti

Připravené čisté matrice i tělesa z plněných žárobetonů byly proměřeny na přístroji C-THERM TCi (obr. 18). Tento přístroj umožňuje rychlé a přesné měření ($0-100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ během několika vteřin), dalšími výhodami jsou téměř neomezená velikost vzorků, nedestruktivnost měření a možnost měřit různorodé materiály (pevné látky, kapaliny, prášky, pasty) [35]. Přístroj měří tepelnou efuzivitu, tj. odezvu materiálu na dané množství dodaného tepla, kterou pak software přepočítá na tepelnou vodivost.

Samotné měření je velmi jednoduché. Na senzor se přiloží rovnou plochou měřený vzorek a zatíží se normovaným závažím (500 g).



obr. 18 *Přístroj pro měření tepelné vodivosti C-THERM TCi [35]*

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Srovnání použitých činidel

Orientační srovnání účinnosti jednotlivých provzdušňovacích přísad zobrazuje Tabulka 5.

Tabulka 5 Naměřené hodnoty objemových hmotností s 1% přidavkem provzdušňovadla

přísada	ρ (g·cm ⁻³)	$\Delta \rho$ (%)
žádná	1,54	0,00
MICROPORAN LP	1,34	12,99
MICROPORAN 2	1,26	18,18
PORALAN STA	0,92	40,26
MAPEPLAST PT1	1,28	16,88
MAPEPLAST PT2	1,04	32,47
MAPEAIR LP 100	1,06	31,17

4.2 Optimalizace dávkování činidla a podmínek míchání

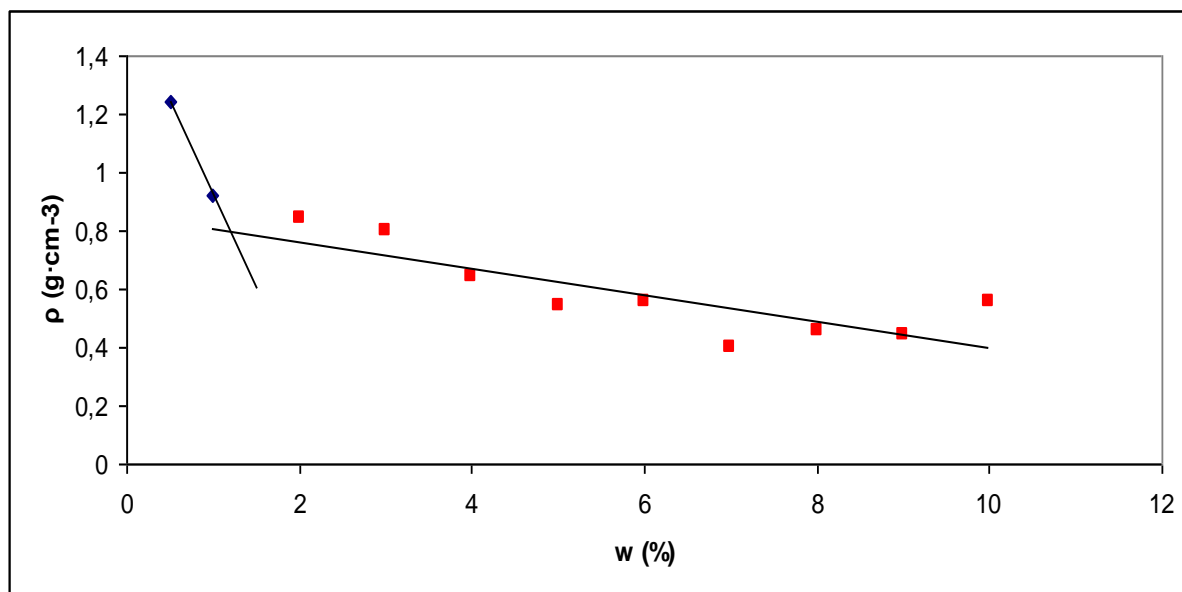
Na základě dat, která uvádí Tabulka 5 byl jako nejvhodnější činidlo pro další měření zvolen přípravek PORALAN STA.

4.2.1 Optimalizace dávkování činidla

Pro optimalizaci dávkování přípravku byla proměřena závislost objemové hmotnosti systému na použité dávce činidla (viz Tabulka 6).

Tabulka 6 Závislost objemové hmotnosti na dávce přípravku PORALAN STA

w (%)	ρ (g·cm ⁻³)	$\Delta \rho$ (%)
0,5	1,24	19,48
1	0,92	40,26
2	0,84	45,45
3	0,80	48,05
4	0,64	58,44
5	0,54	64,94
6	0,56	63,64
7	0,4	74,03
8	0,46	70,13
9	0,44	71,43
10	0,56	63,64



obr. 19 Závislost objemové hmotnosti na dávce přípravku PORALAN STA

Z obr. 19 je patrné, že s rostoucí dávkou přípravku prudce klesá objemová hmotnost vzniklé suspenze až k přidavku 1 % činidla, od této dávky je pokles pozvolnější. Znamená to tedy, že z hlediska poměru míra napěnění/cena se jako nejvhodnější dávka jeví 1 % provzdušňujícího přípravku.

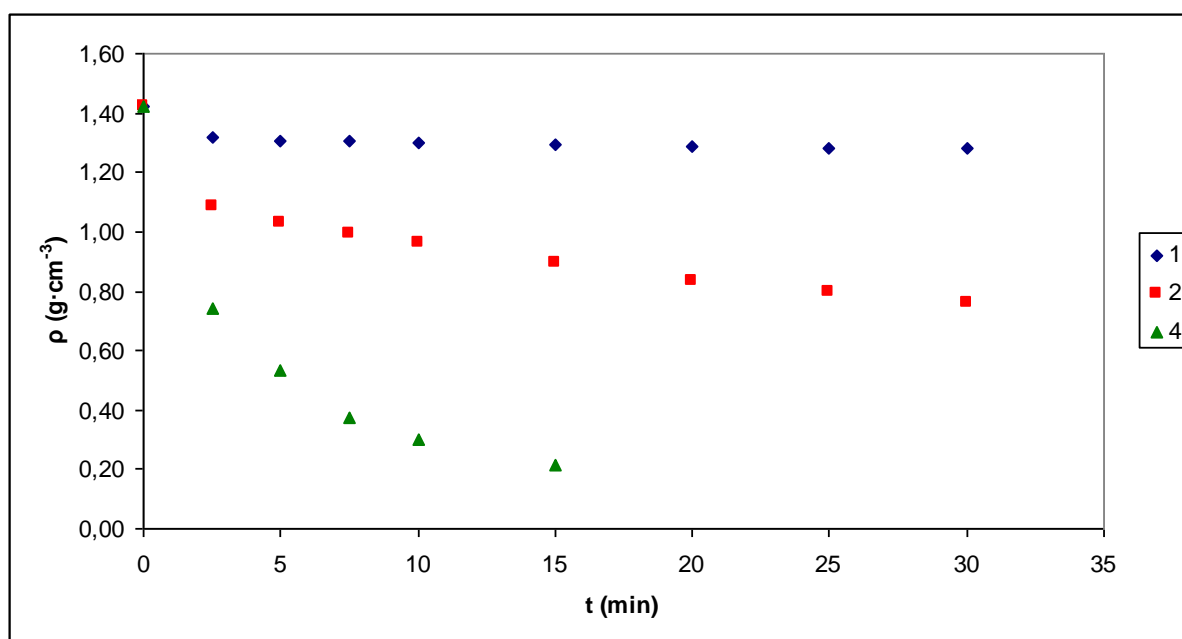
4.2.2 Optimalizace podmínek míchání

Z důvodu větší názornosti a viditelnosti rozdílů způsobených různými podmínkami míchání byl pro optimalizaci podmínek míchání zvolen 7% přidavek činidla PORALAN STA. Vliv podmínek míchání na objemovou hmotnost kaolínové suspenze popisuje Tabulka 7.

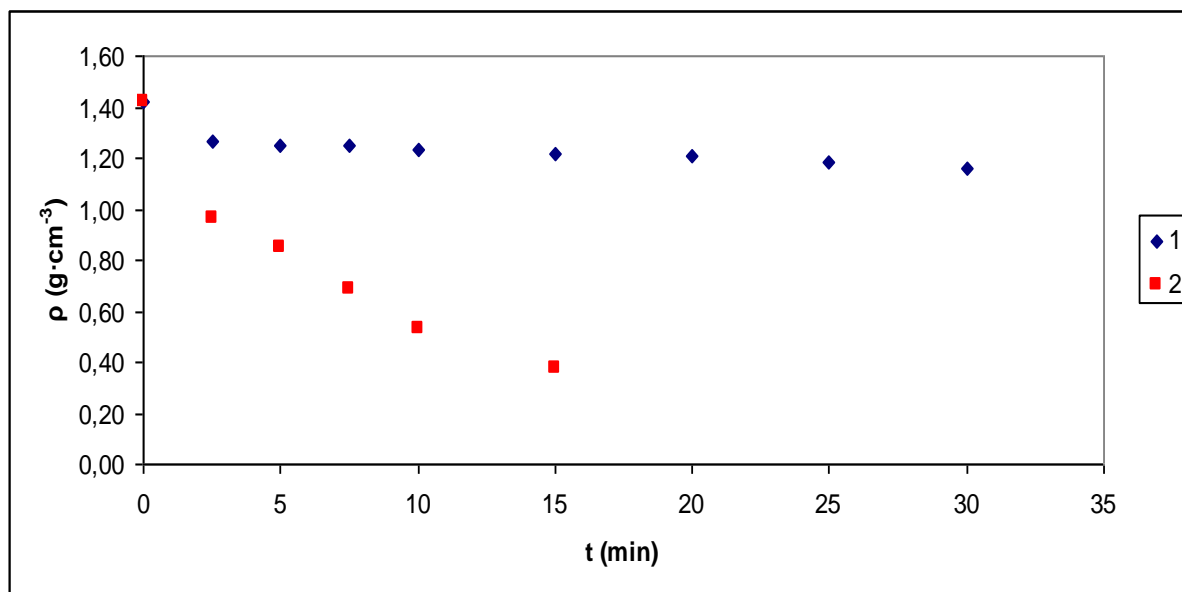
Tabulka 7 Stanovení vlivu podmínek míchání na objemovou hmotnost

stupeň míchání	t (min)	objemová hmotnost		relativní obj. hmotn. (%)	
		plastové míchadlo	metla	plastové míchadlo	metla
1	0	1,42	1,42	100,00	100,00
	2,5	1,32	1,26	93,04	88,98
	5	1,30	1,25	91,89	87,80
	7,5	1,30	1,25	91,81	87,70
	10	1,30	1,23	91,57	86,74
	15	1,29	1,22	91,21	85,78
	20	1,28	1,21	90,49	85,04
	25	1,28	1,19	90,42	83,55
	30	1,28	1,16	90,27	81,75

2	0	1,42	1,42	100,00	100,00
	2,5	1,09	0,96	76,49	67,85
	5	1,03	0,85	72,66	59,81
	7,5	0,99	0,69	69,96	48,35
	10	0,96	0,53	67,65	37,52
	15	0,89	0,38	63,04	26,56
	20	0,83	---	58,75	---
	25	0,79	---	55,96	---
	30	0,76	---	53,41	---
4	0	1,42	---	100,00	---
	2,5	0,96	---	67,85	---
	5	0,85	---	59,81	---
	7,5	0,69	---	48,35	---
	10	0,53	---	37,52	---
	15	0,38	---	26,56	---
	---	---	---	---	---



obr. 20 Vliv podmínek míchání na objemovou hmotnost pro plastové míchadlo



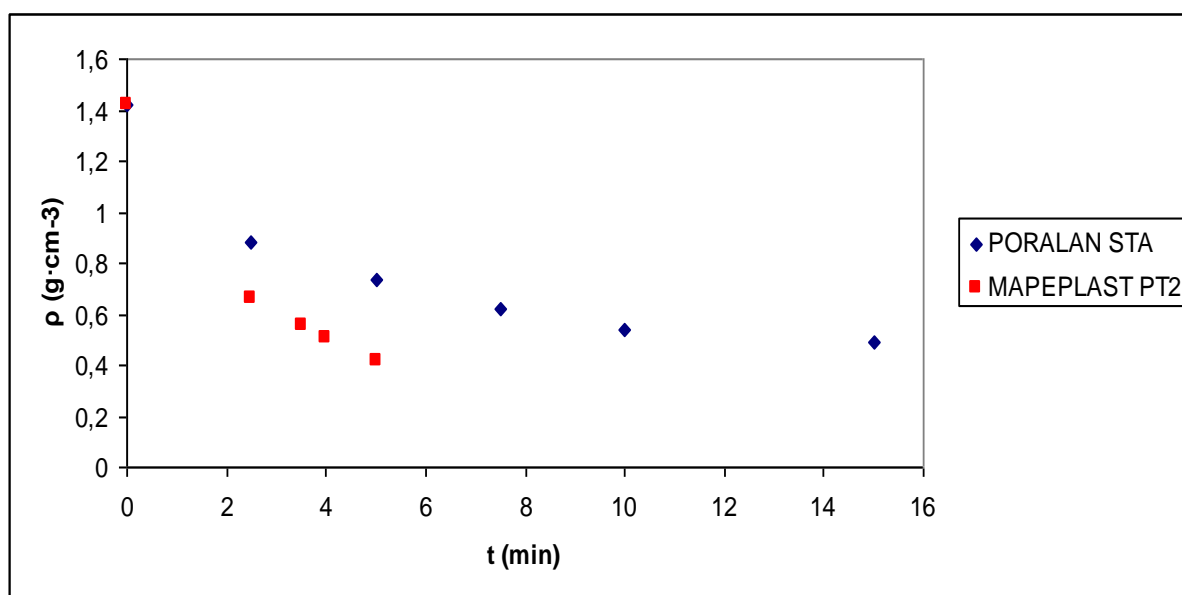
obr. 21 Vliv podmínek míchání na objemovou hmotnost pro kovovou metlu

Z grafů na obr. 20 a obr. 21 vyplývá, že při stejných podmínkách míchání je míchání metlou účinnější z hlediska snižování objemové hmotnosti suspenze než míchání plastovým míchadlem. Příčinou je pravděpodobně konstrukce míchacího tělesa, díky níž dochází při míchání metlou k častějším kontaktům tělesa s míchanou směsí. Ze všech křivek je patrné, že nejvýraznější pokles objemové hmotnosti nastává v období prvních 2,5 minuty, poté začínají směrnice křivek čím dál výrazněji klesat.

Pro praktické účely ještě byla proměřena závislost objemové hmotnosti na době míchání na stupni 4 při 1% přídavku činidla, a to pro přípravky PORALAN STA a MAPEPLAST PT2, tj. od každého výrobce byl zvolen produkt, který se při úvodním srovnání jevil jako nejúčinnější. Výsledky uvádí Tabulka 8.

Tabulka 8 Srovnání provzdušňovacích činidel PORALAN STA a MAPEPLAST PT2

PORALAN STA		MAPEPLAST PT2	
t (min)	ρ (g·cm ⁻³)	t (min)	ρ (g·cm ⁻³)
0	1,42	0	1,42
2,5	0,88	2,5	0,66
5	0,73	3,5	0,56
7,5	0,62	4	0,51
10	0,54	5	0,41
15	0,49		



obr. 22 Srovnání provzdušňovacích činidel PORALAN STA a MAPEPLAST PT2

Z obr. 22 je patrný rozdíl mezi provzdušňovací účinností obou činidel při stejných otáčkách míchadla. Např. objemové hmotnosti dosažené u přípravku PORALAN STA při míchání po dobu 10 min dosáhneme u přípravku MAPEPLAST PT2 již za 3,5 minuty, přestože se při orientačním srovnání jako účinnější jevil přípravek PORALAN STA. Příčinou je pravděpodobně markantnější rozdíl v provzdušňovací schopnosti činidla MAPEPLAST PT2 při optimálních podmínkách oproti podmínkám při srovnávací zkoušce, než-li je tomu u činidla PORALAN STA.

Objemové hmotnosti těles po vysušení a po výpalu zobrazuje Tabulka 9. Z naměřených dat je rovněž patrné, že tepelná vodivost klesá s rostoucí dobou míchání a že vzorky provzdušněné přípravkem PORALAN STA vykazují nižší tepelnou vodivost v porovnání se vzorky provzdušněnými přípravkem MAPEPLAST PT2 o srovnatelné objemové hmotnosti. Na základě vizuálního zhodnocení struktury na lomu bylo zjištěno, že přípravek MAPEPLAST PT2 vede ke tvorbě jemnější struktury s menšími póry, než je tomu u přípravku PORALAN STA.

Tabulka 9 Vlastnosti vypálených žárobetonů

přípravek	stupeň míchání	doba míchání (min)	objemová hmotnost po vysušení (g·cm ⁻³)	objemová hmotnost po výpalu (g·cm ⁻³)	tepelná vodivost (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
PORALAN STA	4	5	0,55	0,62	0,107
PORALAN STA	4	7,5	0,48	0,53	0,103
PORALAN STA	4	10	0,43	0,52	0,094
PORALAN STA	4	15	0,41	0,46	0,087
MAPEPLAST PT2	4	2,5	0,48	0,55	0,110

MAPEPLAST PT2	4	3,5	0,41	0,47	0,102
MAPEPLAST PT2	4	4	0,39	0,44	0,098
MAPEPLAST PT2	4	5	0,40	0,44	0,103
MAPEPLAST PT2	2	12	0,33	0,36	0,079

4.3 Plnění žárobetonů

Pro přípravu plněných žárobetonů byl zvolen provzdušňovací přípravek MAPEPLAST PT2 a doba míchání 5 minut. Receptury zkušebních těles popisuje Tabulka 10.

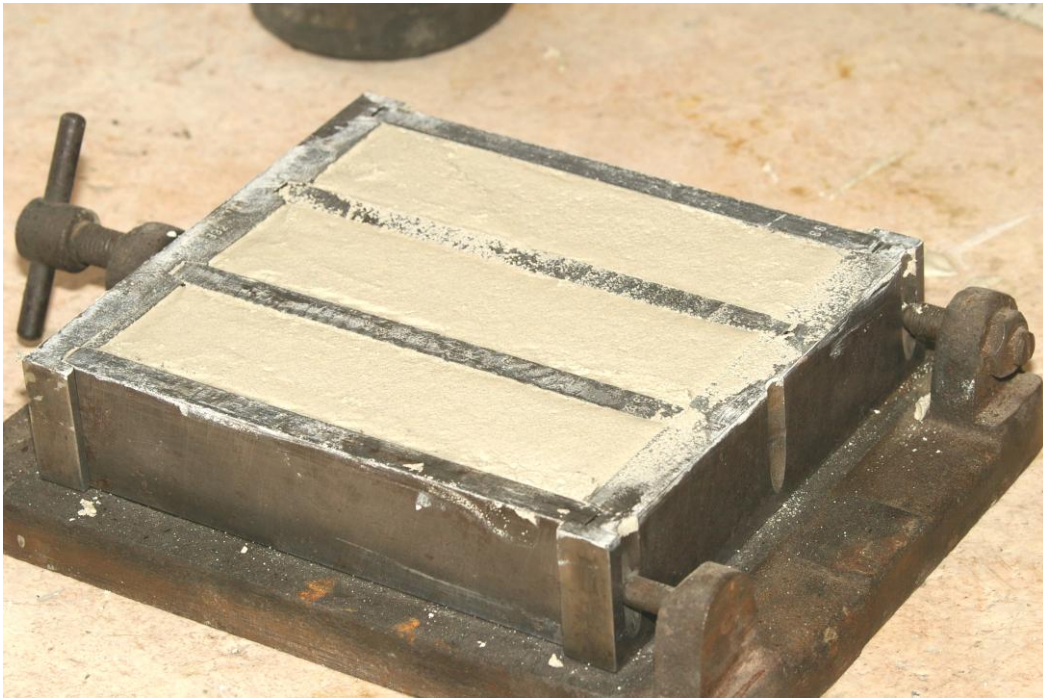
Tabulka 10 Receptura plněných žárobetonů

plnivo	obsah plniva (%)	navážka kaolínu (g)	navážka plniva (g)	objem směsi voda-plastif. (ml)	objem provzd. přísady (ml)	navážka hlin. cementu (g)
exp. perlit	20	360	144	345	3	36
cenosféry	50	324	324	280	2,7	32,4
šamotový zlom	50	360	360	330	3	36
kul. korund	50	360	360	310	3	36

Snímky pořízené v průběhu přípravy zkušebních těles jsou zobrazeny na obr. 23, obr. 24, obr. 26 a obr. 26.



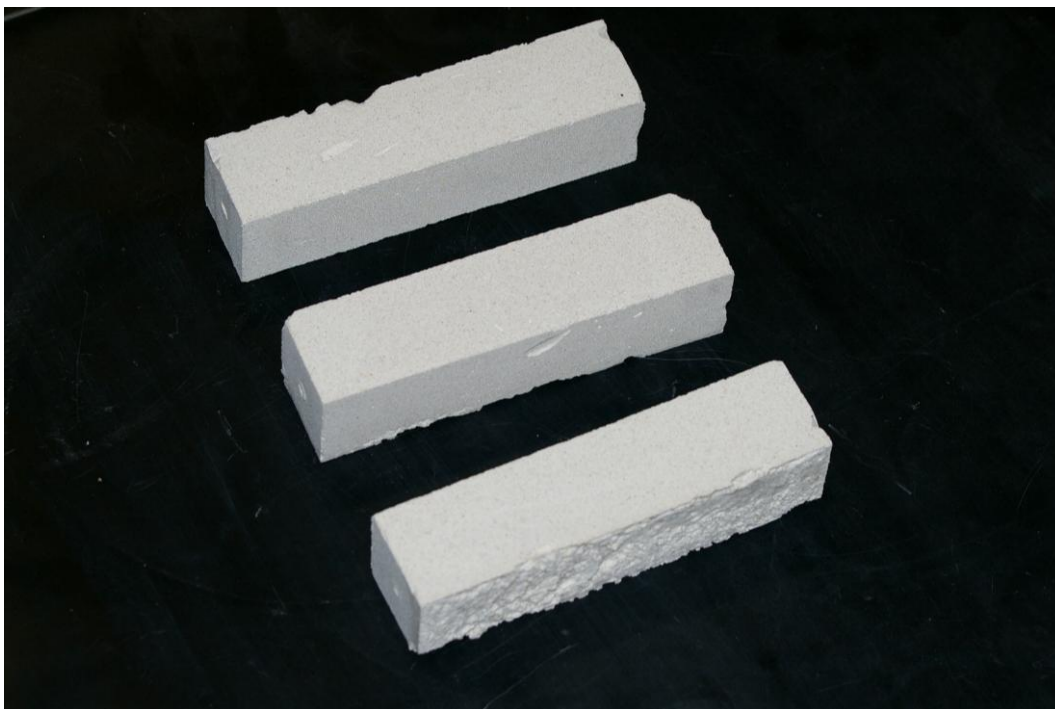
obr. 23 Připravená kaolínová suspenze před stabilizací hlinitanovým cementem



obr. 24 *Zkušební tělesa ve formě*



obr. 25 *Zkušební tělesa před vysušením*



obr. 26 Vypálená zkušební tělesa

Tabulka 11 Vlastnosti vypálených plněných žárobetonů

plnivo	objemová hmotnost suspenze ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	objemová hmotnost po vysušení ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	objemová hmotnost po výpalu ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	tepelná vodivost ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	pevnost v ohybu (MPa)	pevnost v tlaku (MPa)
žádné	0,41	0,40	0,44	0,103	---	7,18
exp. perlit	0,57	0,42	0,61	0,098	1,92	10,95
cenosféry	0,58	0,47	0,48	0,101	2,27	6,94
šamot. zlom	0,55	0,70	0,70	0,119	1,10	4,40
kul. korund	0,56	0,50	0,62	0,067	1,15	4,30

Jak vyplývá z údajů, jež zobrazuje Tabulka 11, nejvhodnějším plnivem, při snaze dosáhnout co nejnižší objemové hmotnosti, jsou cenosféry. Toto plnivo nejenže samo vede k vyššímu provzdušnění suspenze a k mírnému snížení tepelné vodivosti, ale při dostatečném přidavku rovněž stabilizuje pěnu proti smršťení, takže si i po výpalu zachová téměř identickou objemovou hmotnost. Žárobetony plněné cenosférami rovněž vykazují dobré pevnostní charakteristiky. Nevýhodou těchto plniv je jejich vysoká cena. Expandovaný perlit obdobně přispívá ke snížení objemové hmotnosti suspenze i tepelné vodivosti vypáleného materiálu. Avšak při výpalu toto plnivo nedokáže dostatečně stabilizovat výrobek proti smršťení. Při výpalu totiž dochází k roztavení perlitu a při následném ochlazení jeho zrna v důsledku přechodu do amorfního stavu zaujmou menší objem oproti objemu původnímu. Žárobetony plněné expandovaným perlitem vynikají, v porovnání s ostatními plnivy, velmi vysokou pevností v tlaku.

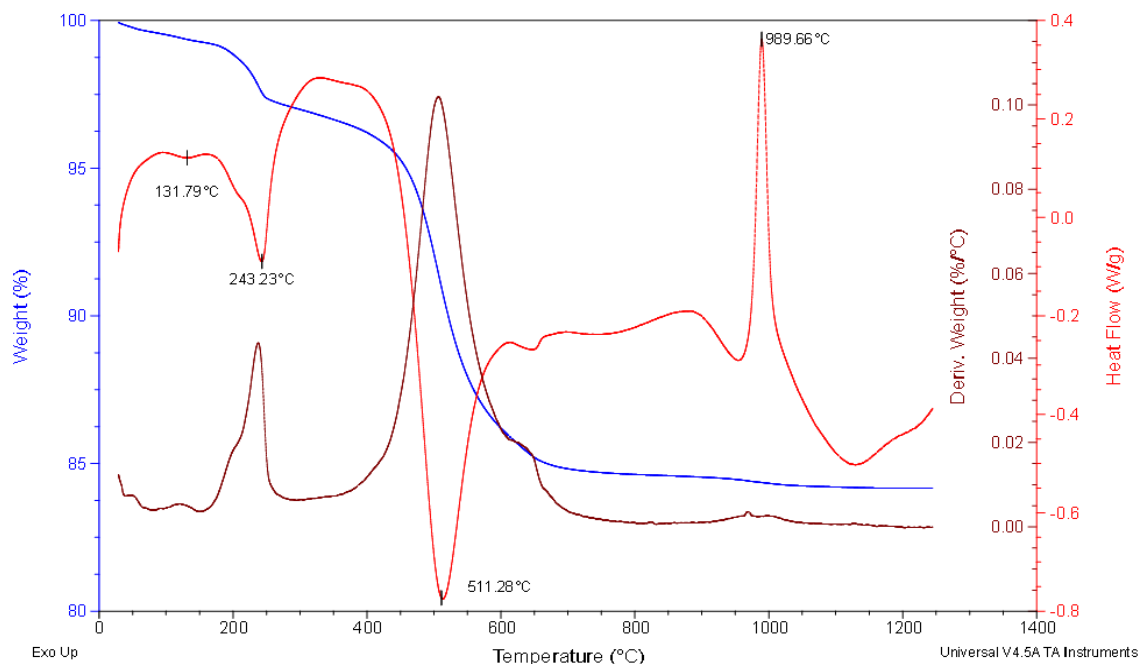
Při přípravě těles plněných kuličkovým korundem došlo k sedimentaci většiny plniva na dno míchací nádoby, takže připravená tělesa obsahovala jen malou část plniva. Rozdíl v objemových hmotnostech mezi namíchanou suspenzí (ještě před stabilizací a přidávkem plniva) a vysušenými tělesy není tak výrazný, jako u směsí plněných expandovaným perlitem nebo cenosférami. Lze předpokládat, že větší část tohoto rozdílu byla způsobena spíše odpařením fyzikálně vázané vody v průběhu sušení než samotným plnivem. Takto připravené žárobetony však vykazovaly znatelně nižší tepelnou vodivost. To je způsobeno pravděpodobně skutečností, že vzorek plněný kuličkovým korundem je příliš nehomogenní vzhledem k potřebám měření tepelné vodivosti. Částice kuličkového korundu jsou příliš velké a vnášejí tak značnou chybu do měření.

Šamotový zlom, narozdíl od zbylých tří plniv, způsobil naopak zvýšení objemové hmotnosti směsi i tepelné vodivosti žárobetonu. Je to dáno poměrně značnou nasákavostí šamotového zlomu, v důsledku čehož částice plniva odebírají vodu z okolní matrice a tím dochází k rozrušování pěny. Při výpalu těles plněných tímto plnivem nedošlo ke změně objemové hmotnosti ani k výraznému smrštění těles, neboť se jedná o už jednou vypálené plnivo, v němž při dalším výpalu nebudou nastávat změny. Testovací tělesa plněná kuličkovým korundem a šamotovým zlomem vykazovala o poznání horší pevnostní charakteristiky než tělesa plněná expandovaným perlitem nebo cenosférami.

4.4 Sledování průběhu výpalu kaolinové matrice

4.4.1 TG-DTA

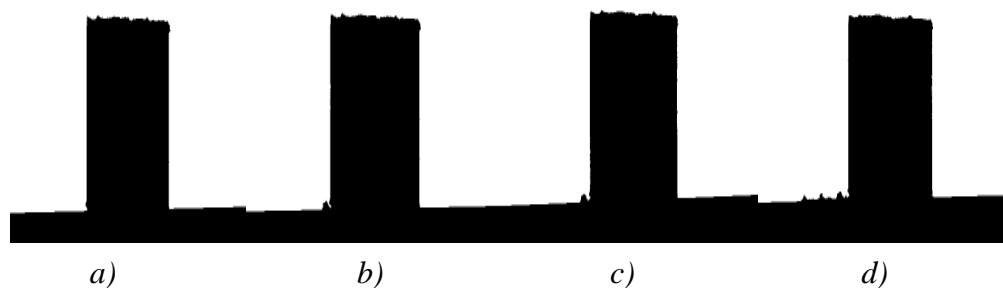
Na obr. 27 jsou zobrazeny TG a DTA křivky kaolinové matrice provzdušněné přípravkem PORALAN STA, míchané po dobu 10 min. Celkový úbytek hmotnosti vzorku byl stanoven na 15,72 %. Z křivky DTA (červená křivka) lze usuzovat na procesy v průběhu výpalu matrice a teplotní rozmezí, v nichž proběhly. V teplotní oblasti do 150 °C došlo k odpaření fyzikálně vázané vody a k rozkladu některých produktů hydratace hlinitanového cementu. Do 300 °C nastal kompletní rozklad hydrátů. Endotermní pík v oblasti 300-700 °C přísluší procesu dehydroxylace kaolinitu. Exotermní pík v oblasti 950-1050 °C odpovídá krystalizaci SiO₂. V oblasti nad 1100 °C pak dochází k tvorbě mullitu a cristobalitu.

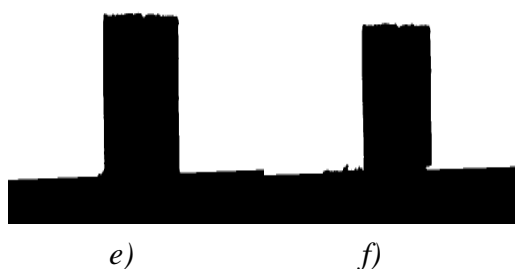


obr. 27 TG a DTA křivky kaolínové matrice

4.4.2 Žárová mikroskopie

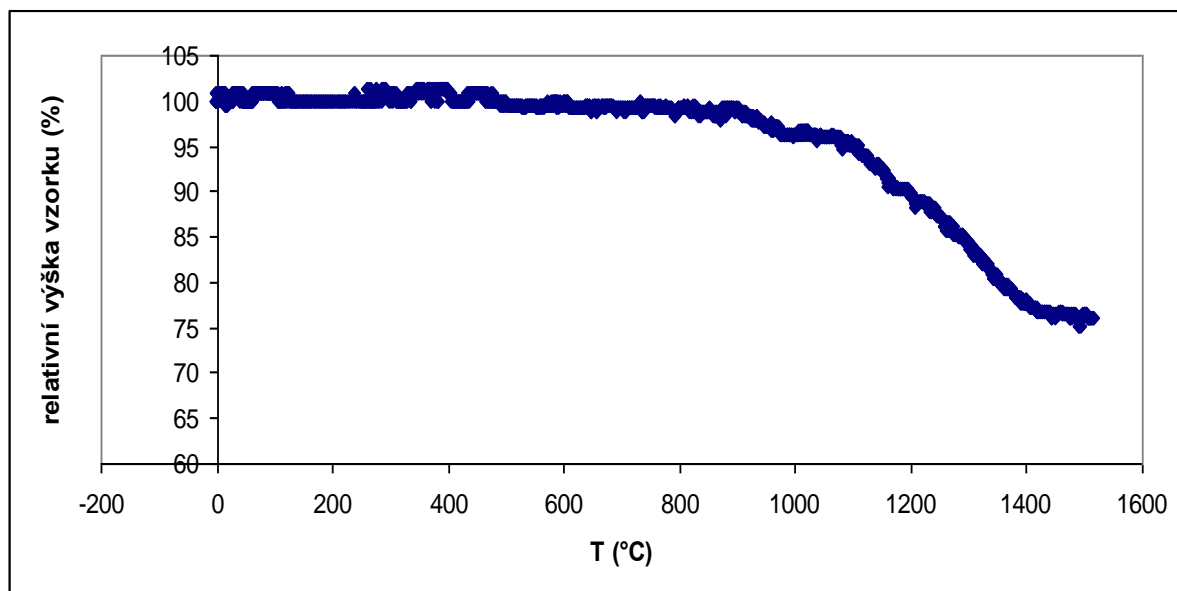
Na žárovém mikroskopu byl proměřen vzorek nevypálené kaolínové matrice provzdušněné přípravkem PORALAN STA, míchané po dobu 10 min, v teplotním rozmezí do 1 600 °C. Teplota slinování materiálu byla stanovena na 1 046 °C. Průběh tvarových změn vzorku je zobrazen na obr. 28.





obr. 28 Snímky vzorku kaolinové matrice se žárového mikroskopu při teplotách a) začátek měření, b) 100 °C, c) 900 °C, d) 1 100 °C, e) 1 300 °C, f) 1 500 °C

Z grafu na obr. 29 je patrné, že proces slinování vzorku nastal v teplotním rozmezí 1 100 – 1 400 °C.

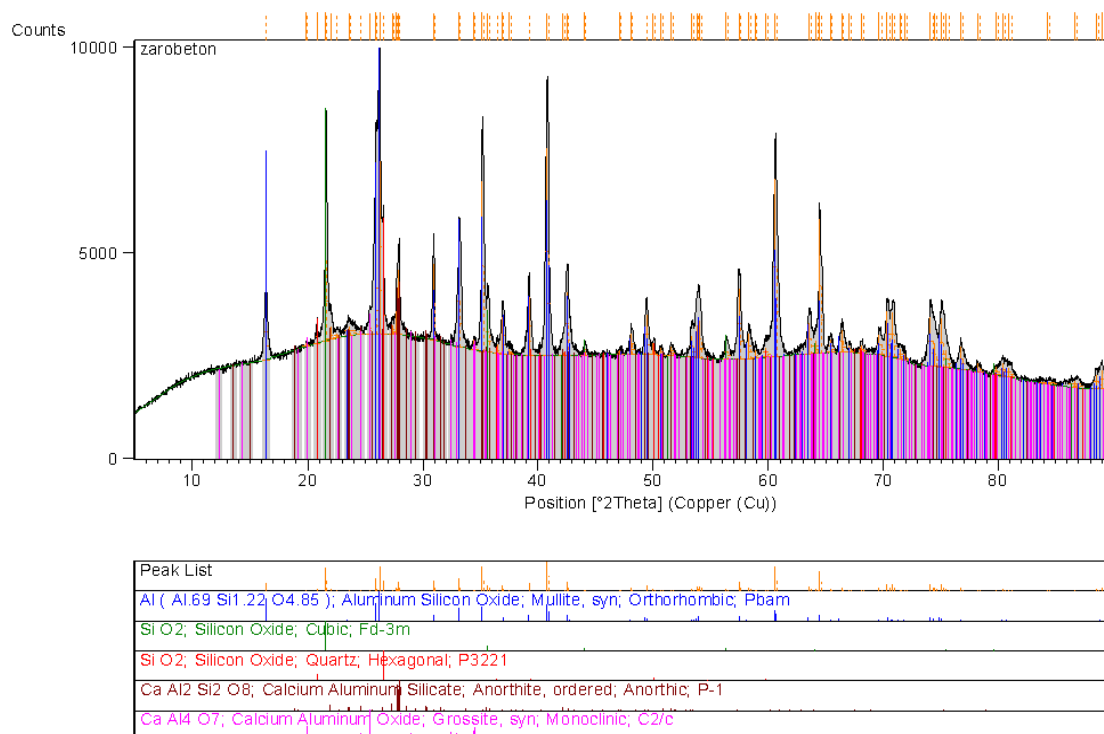


obr. 29 Graf závislosti relativní výšky vzorku na teplotě

4.5 Charakterizace vypálených žárobetonů

4.5.1 Rentgenová prášková difrakce

Jak je patrné z XRD spektra vypáleného žárobetonu bez plniva na obr. 30, nejvíce zastoupenou krystalickou fází ve vypálené matrici je mullit, který vznikl tepelnou přeměnou hlavní složky kaolínu – kaolinitu. Druhou nejvíce zastoupenou fází jsou anortit $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, vzniklý tepelnou přeměnou fází přítomných v hlinitanovém cementu, a cristobalit (kubický SiO_2).



obr. 30 XRD spektrum vypáleného žárobetonu bez plniva

Pro zjištění přesného fázového složení vypálené matrice, včetně zastoupení amorfnní fáze, byl vzorek smíchan s 49,3 % standardu ZnO. Složení vzorku po přepočtení na matici bez standardu zobrazuje Tabulka 12.

Tabulka 12 Fázové složení vypálené matrice

fáze	w (%)
amorfnní podíl	47,5
mullit	42,2
cristobalit	3,6
anortit	3,6
křemen	2,8
grossit	0,6

4.5.2 Stereomikroskopie

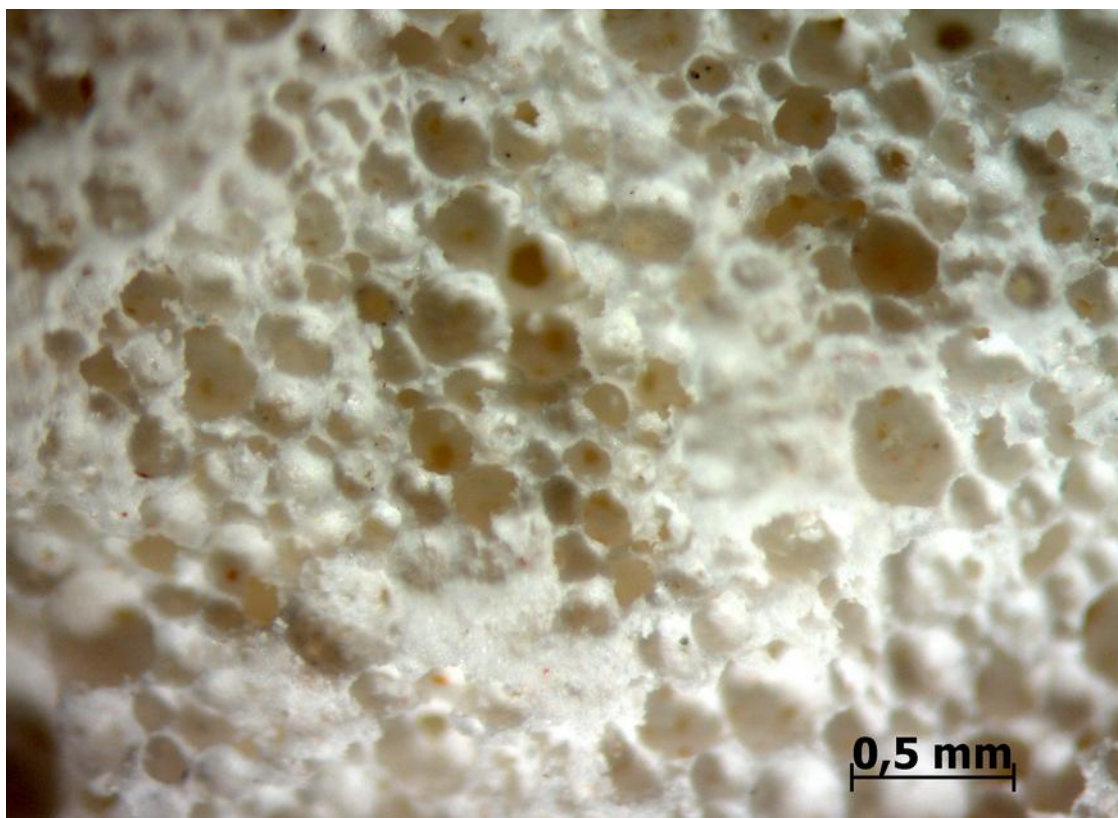
Na obr. obr. 31 jsou zobrazeny snímky připravených žárobetonů pořízené pomocí stereomikroskopu. Ze snímků je patrné, že použití přípravku MAPEPLAST PT2 vede k viditelně jemnější a homogennější struktuře, než-li je tomu u přípravku PORALAN STA. Z posledních čtyř snímků lze vypozařovat, že žárobeton y plněné cenosférami nebo expandovaným perlitem vykazují homogennější strukturu než tělesa plněná šamotovým zlomem nebo kuličkovým korundem.



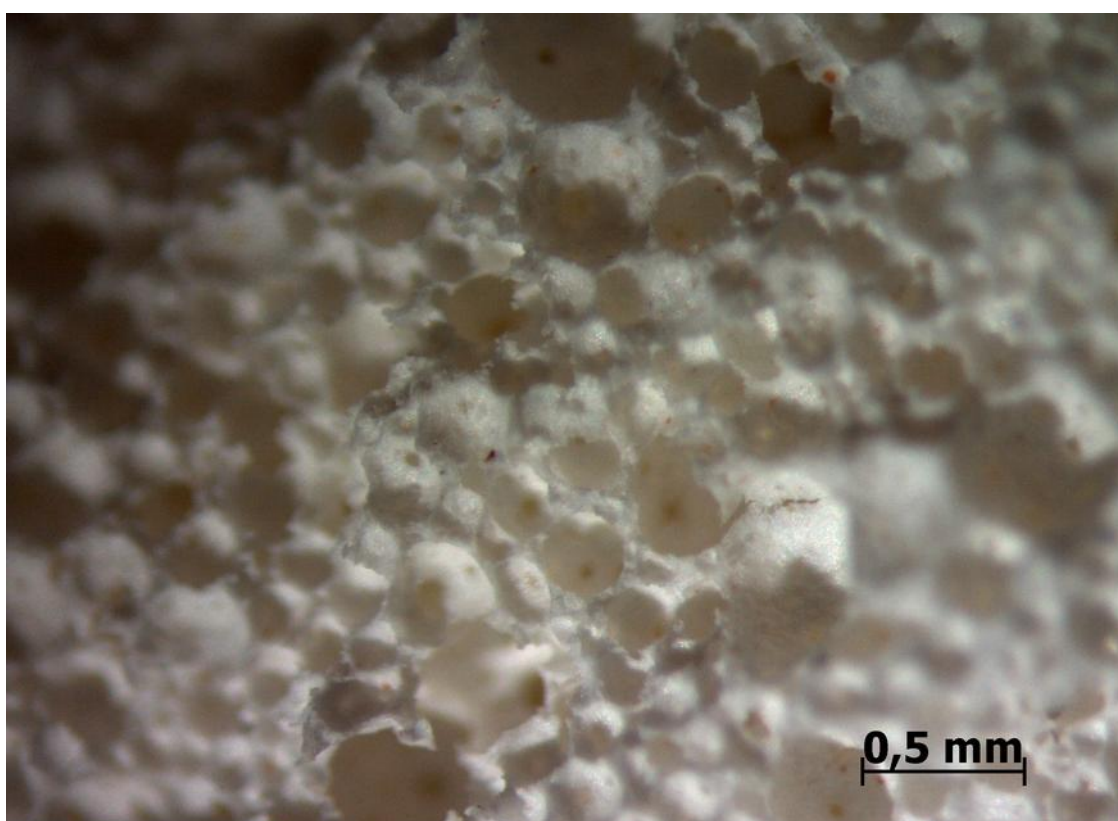
a) provzdušňovací přísada PORALAN STA, stupeň míchání 4, doba míchání 5 min



b) provzdušňovací přísada PORALAN STA, stupeň míchání 4, doba míchání 7,5 min



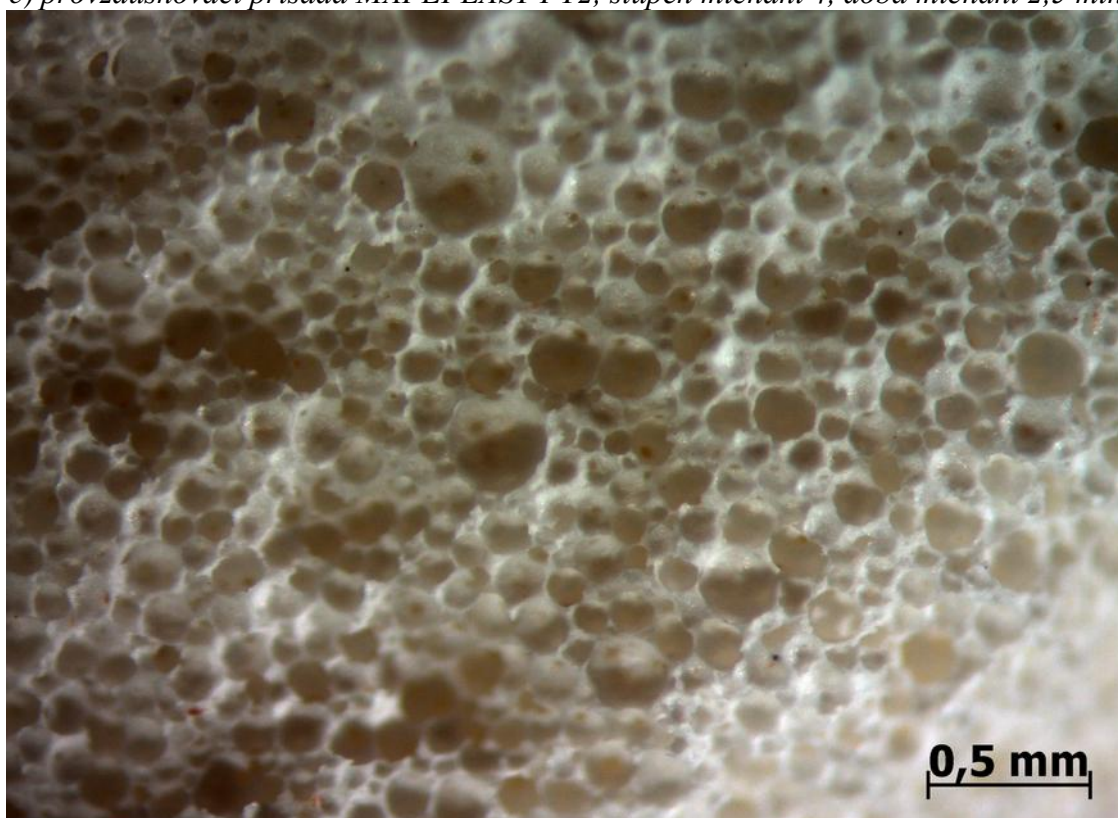
c) provzdušňovací přísada PORALAN STA, stupeň míchání 4, doba míchání 10 min



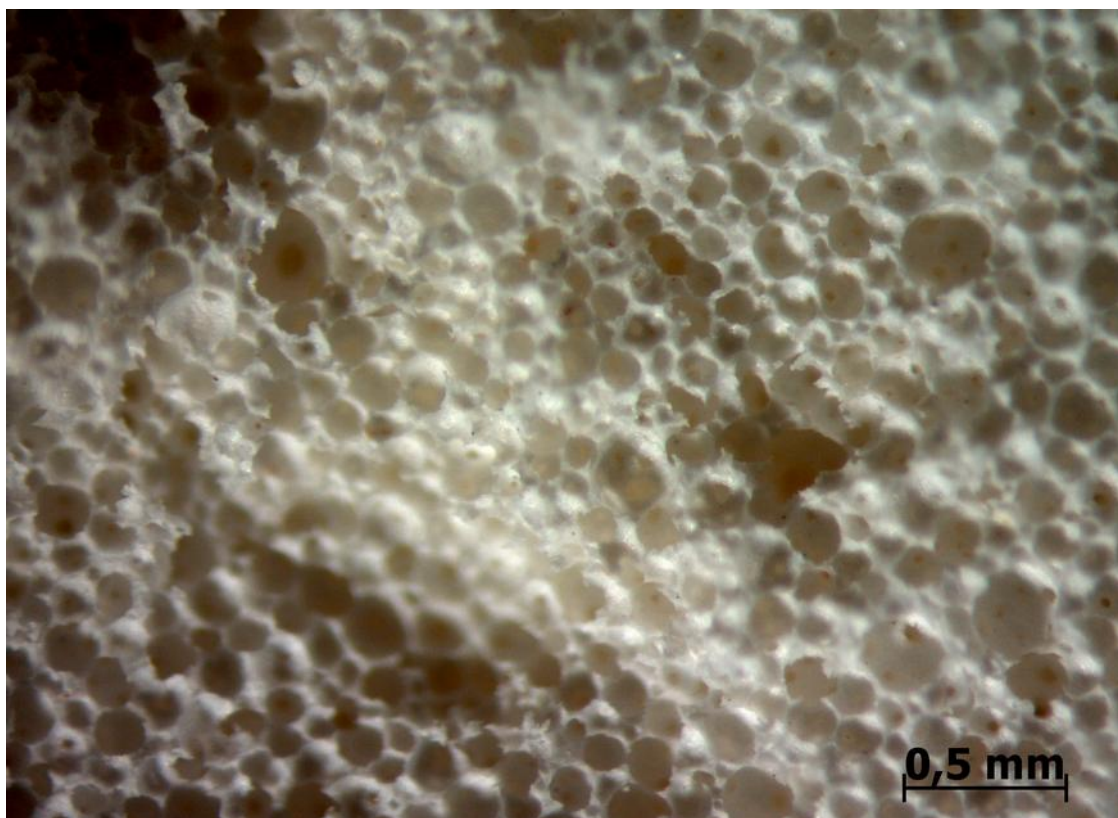
d) provzdušňovací přísada PORALAN STA, stupeň míchání 4, doba míchání 15 min



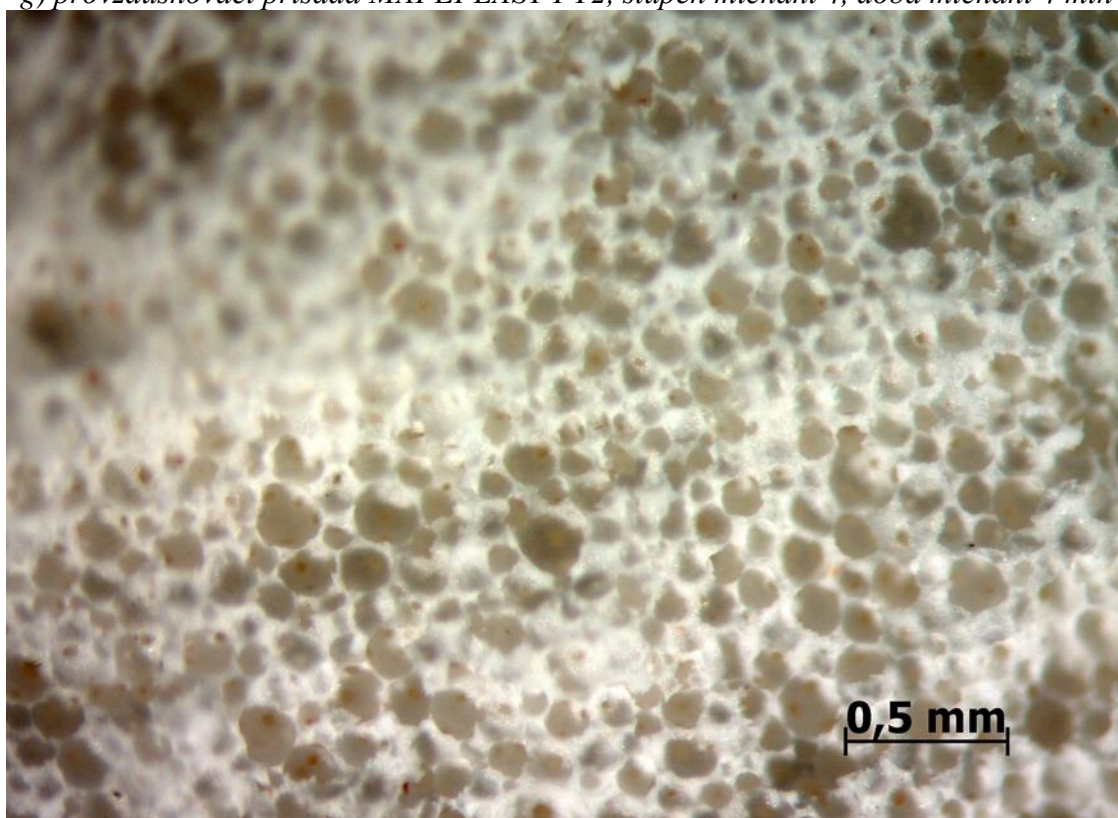
e) provzdušňovací přísada MAPEPLAST PT2, stupeň míchání 4, doba míchání 2,5 min



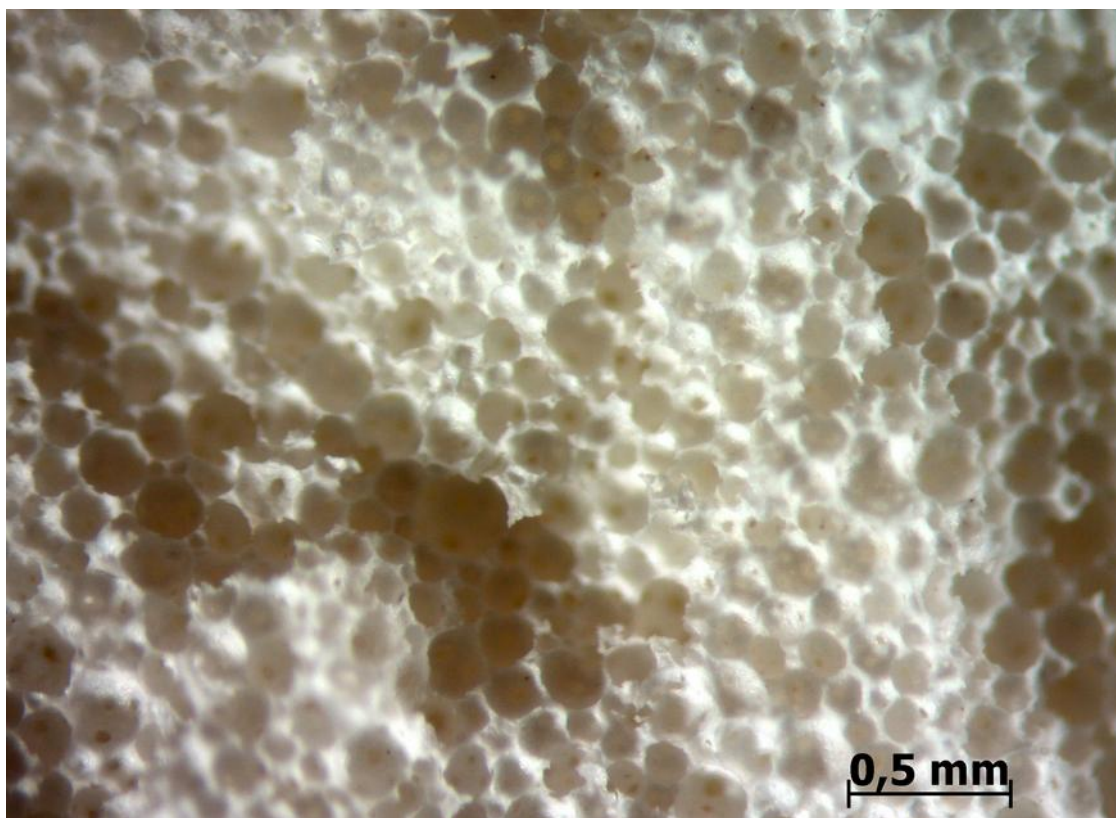
f) provzdušňovací přísada MAPEPLAST PT2, stupeň míchání 4, doba míchání 3,5 min



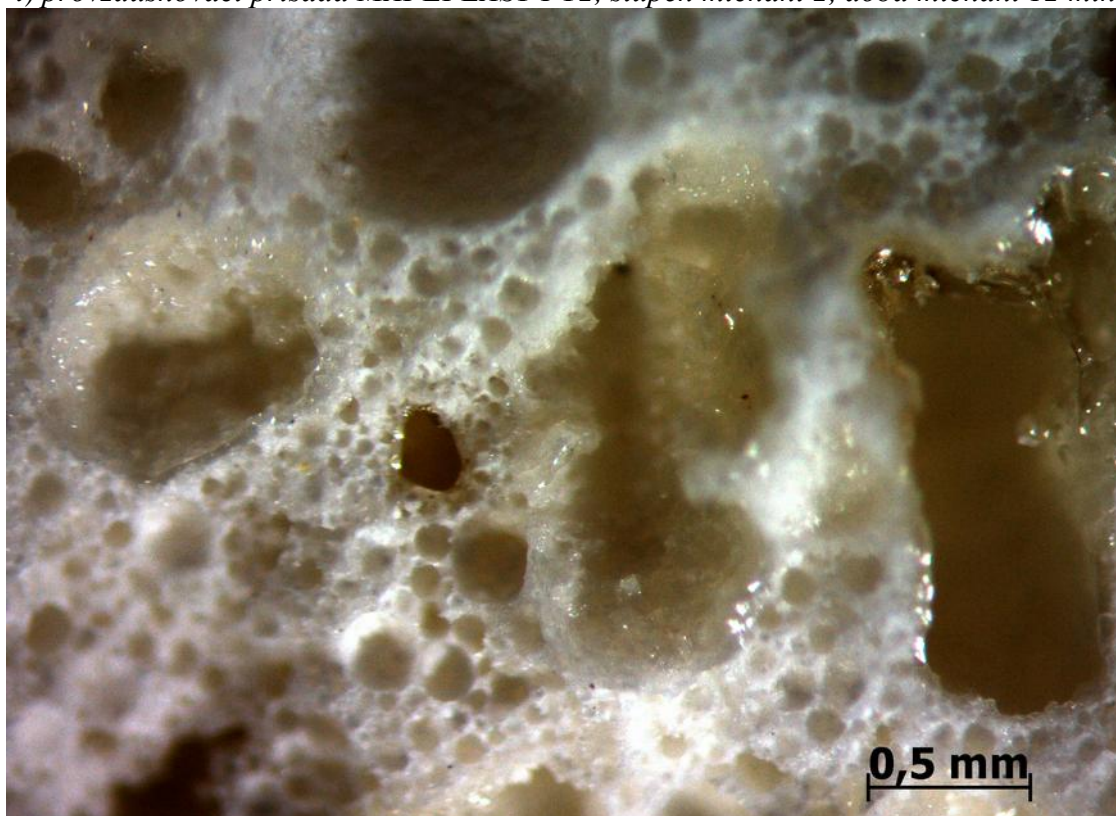
g) provzdušňovací přísada MAPEPLAST PT2, stupeň míchání 4, doba míchání 4 min



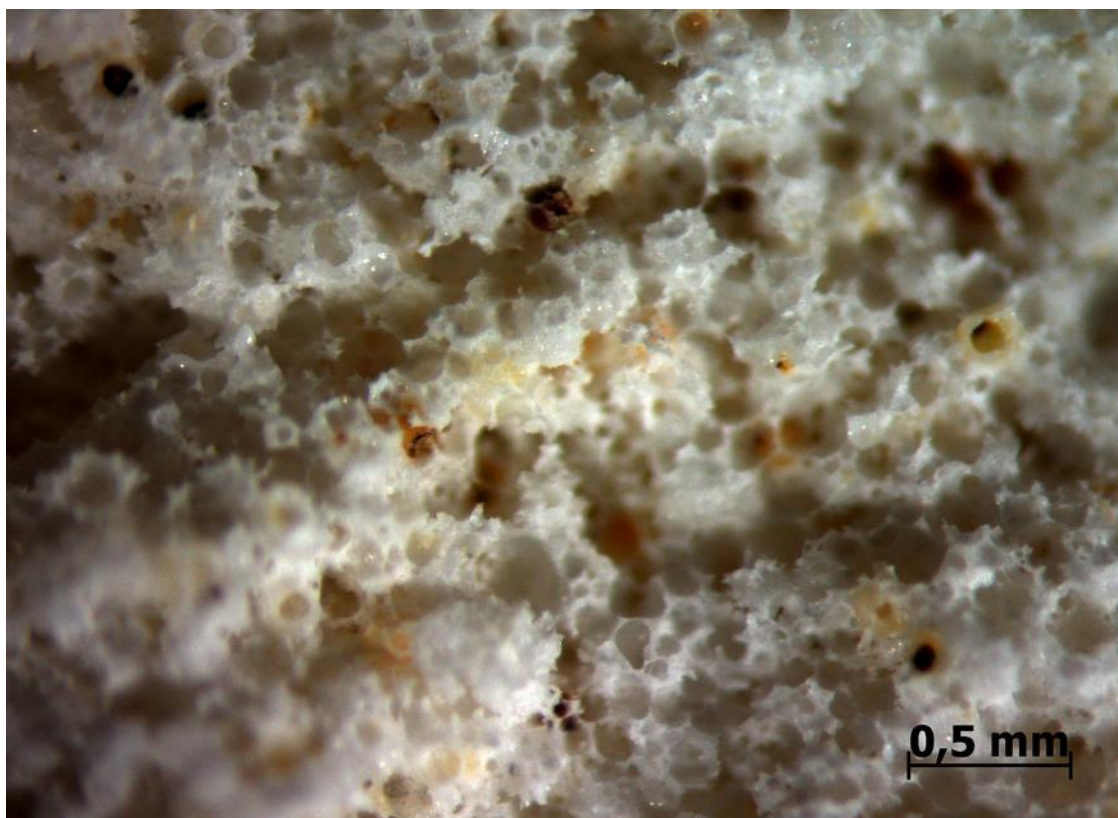
h) provzdušňovací přísada MAPEPLAST PT2, stupeň míchání 4, doba míchání 5 min



i) provzdušňovací přísada MAPEPLAST PT2, stupeň míchání 2, doba míchání 12 min



j) žárobeton plněný expandovaným perlitem



k) žárobeton plněný cenosférami



l) žárobeton plněný šamotovým zlomem

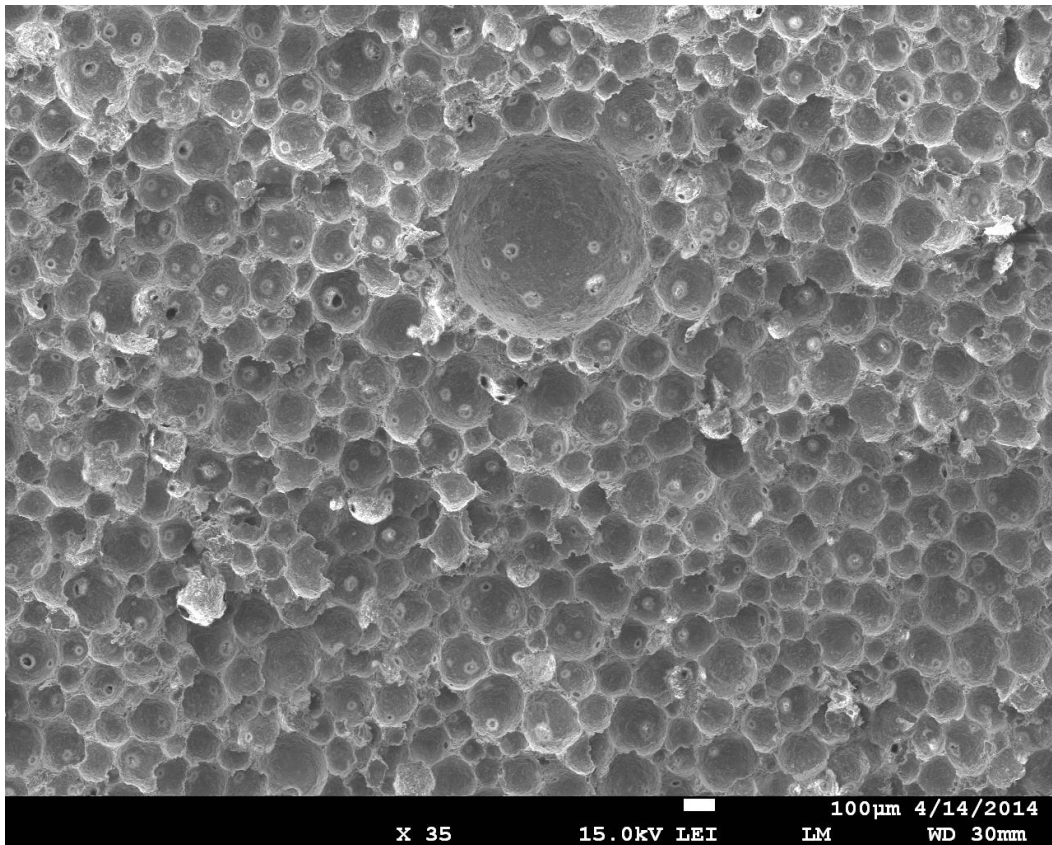


m) žárobeton plněný kuličkovým korundem

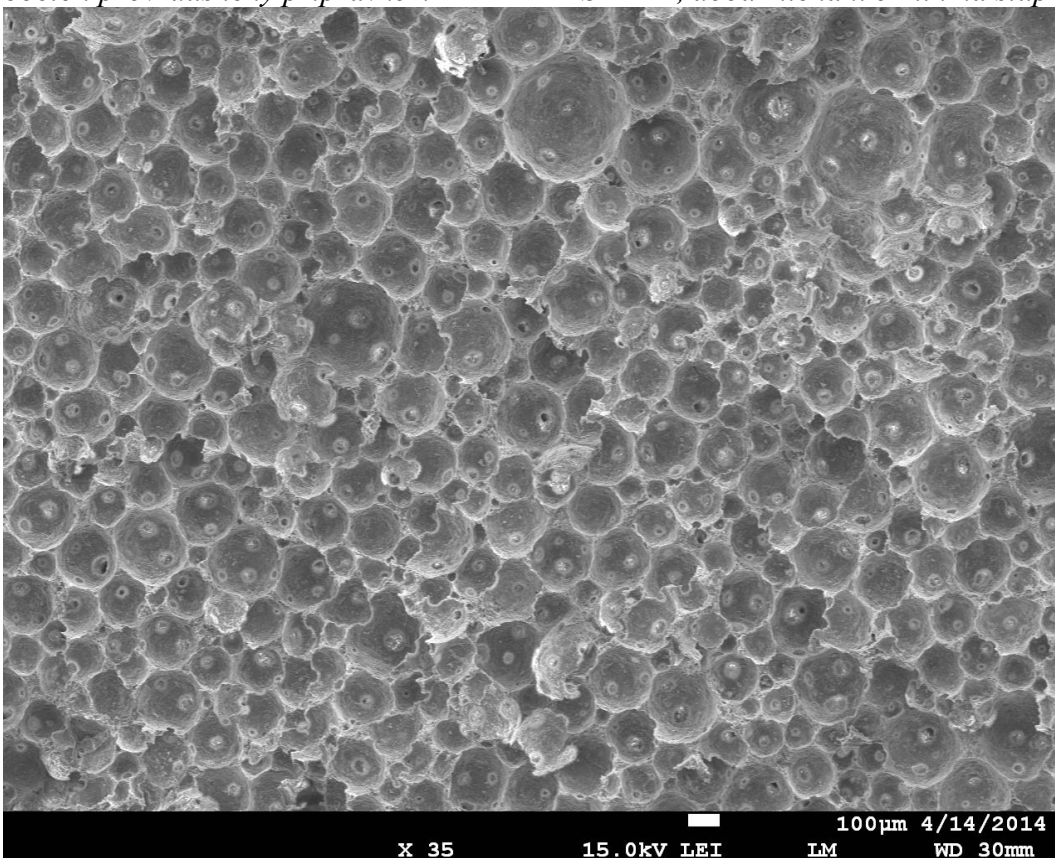
obr. 31 Snímky připravených žárobetonů pořízené pomocí stereomikroskopu

4.5.3 Skenovací elektronová mikroskopie

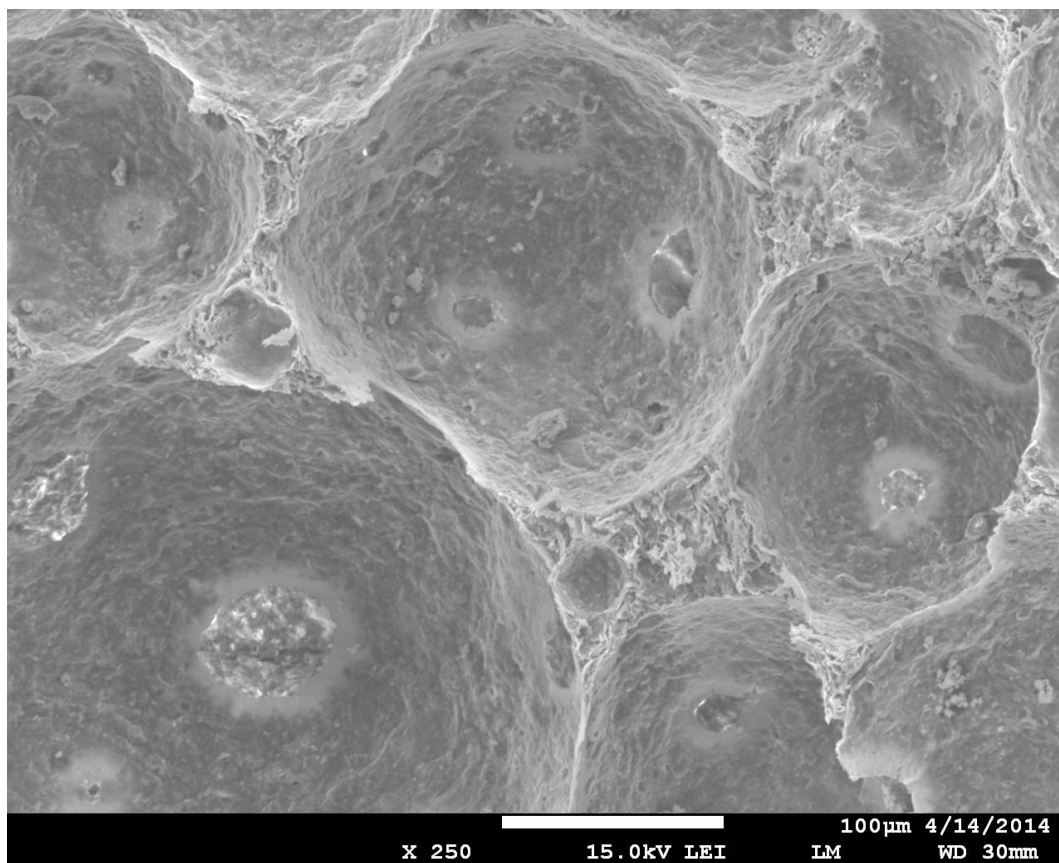
Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu zobrazuje obr. 32. Snímky a) a d) zobrazují pěnu provzdušněnou přípravkem MAPEPLAST PT2, míchanou na stupni 4 po dobu 5 min, snímky b) a c) zobrazují pěnu provzdušněnou přípravkem MAPEPLAST PT2, míchanou na stupni 2 po dobu 12 min. Ze snímků je patrné, že struktura obou vzorků vykazuje otevřenou pórovitost. Ta vzniká v důsledku zaplnění určitých míst v pórech vodou z důvodu nedostatečného přísunu materiálu. Po odpaření vody tak v pórech zůstanou dutiny, které často propojují sousední póry. Z vizuálního porovnání snímků a) a b) lze usoudit, že ve vzorku míchaném na stupni 4 po dobu 5 min je otevřená pórovitost nižší než ve vzorku míchaném na stupni 2 po dobu 12 min. Na snímcích c) a d) lze pozorovat strukturu tvořenou převážně mullitem a skelnou fází. Při zvolené teplotě výpalu 1250 °C si však mullit ještě zachovává lístkovou strukturu metakaolinu.



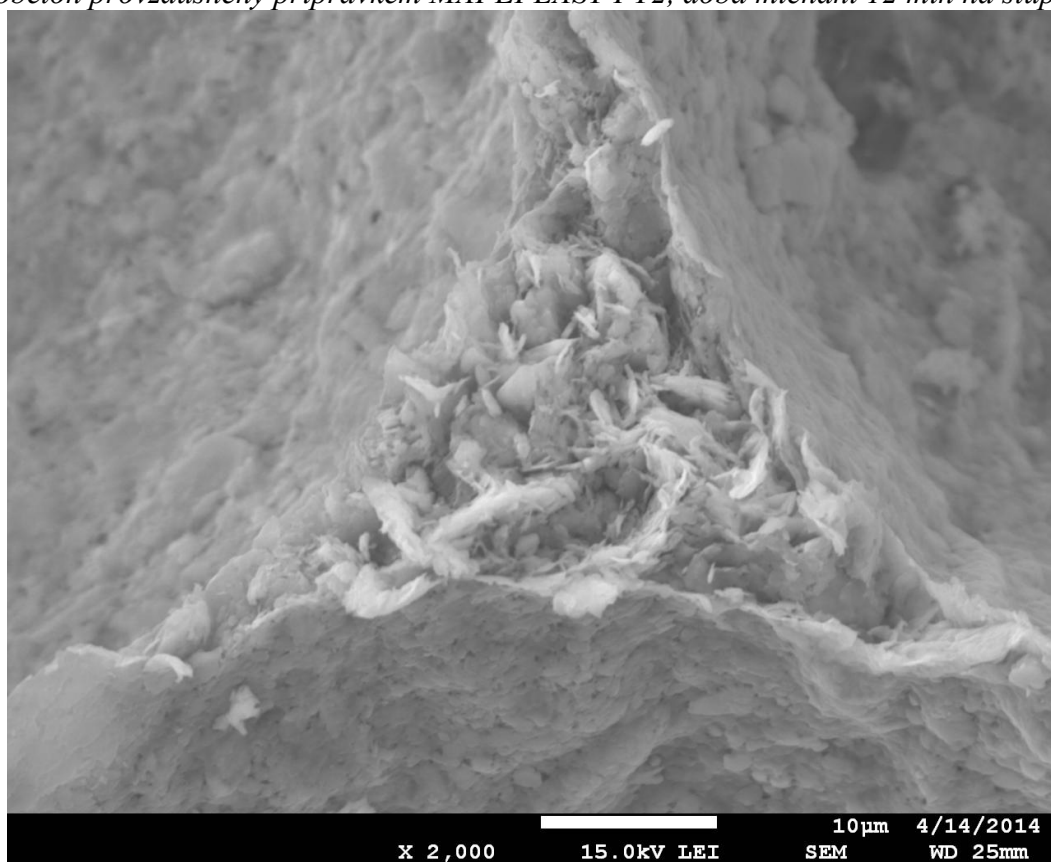
a) Žárobeton provzdušněný přípravkem MAPEPLAST PT2, doba míchání 5 min na stupni 4



b) Žárobeton provzdušněný přípravkem MAPEPLAST PT2, doba míchání 12 min na stupni 2



c) Žárobeton provzdušněný přípravkem MAPEPLAST PT2, doba míchání 12 min na stupni 2



d) Žárobeton provzdušněný přípravkem MAPEPLAST PT2, doba míchání 5 min na stupni 4

obr. 32 Snímky vypálených pěn ze skenovacího elektronového mikroskopu

5 ZÁVĚR

Byl porovnán vliv provzdušňovacích činidel MICROPORAN, MICROPORAN 2, a PORALAN STA od výrobce Stachema CZ, a MAPEPLAST PT1, MAPEPLAST PT2 a MAPEAIR 100 od výrobce MAPEI spol., s.r.o. na objemovou hmotnost kaolinové suspenze. Jako nejvhodnější se ukázaly výrobky PORALAN STA a MAPEPLAST PT2.

Míra provzdušnění suspenze prudce stoupá s rostoucí dávkou činidla až do 1% přídatku, od této hodnoty stoupá už jen pozvolna. Dávka 1 hm. % přípravku se tedy jeví z ekonomického hlediska jako optimální.

Více než na dávkou činidla je provzdušnění směsi závislé na podmínkách míchání. Pro dosažení co nejnižší objemové hmotnosti je vhodnější jako míchací těleso použít kovovou metlu oproti plastovému míchadlu. Míra provzdušnění směsi je značně závislá na zvoleném stupni míchání. Rovněž bylo zjištěno, že nejvýraznější nárůst vzduchových bublin (a s tím související snížení objemové hmotnosti) nastává v prvních minutách míchání. S rostoucí dobou míchání se objemová hmotnost směsi snižuje stále pozvolněji.

Vzniklou pěnu lze dostatečně stabilizovat přimícháním 10 % hlinitanového cementu SECAR 71 po provzdušnění směsi.

Při porovnání provzdušňujících přísad PORALAN STA a MAPEPLAST PT2 bylo zjištěno, že přísada MAPEPLAST PT2 vede k nižší objemové hmotnosti a homogennější struktuře, avšak vzorky provzdušněné touto přísadou vykazovaly vyšší tepelnou vodivost než vzorky provzdušněné přísadou PORALAN STA.

Nakonec byl porovnán vliv čtyř různých plniv – expandovaného perlitu, cenosfér, šamotového zlomu a kuličkového korundu, na vlastnosti připravených žárobetonů. Nejoptimálnějším plnivem se jeví cenosféry, které vedou ke snížení objemové hmotnosti i tepelné vodivosti těles, rovněž dostatečně stabilizují systém při výpalu, takže nedochází k výraznému objemovému smrštění a s tím souvisejícímu nárůstu objemové hmotnosti v průběhu výpalu. Vhodným plnivem je rovněž expandovaný perlit, jehož přítomnost rovněž snižuje objemovou hmotnost namíchané směsi a tepelnou hmotnost vypáleného vzorku, avšak schopnost stabilizace rozměrů těles je zde podstatně horší než u cenosfér, což vede k výraznému zvýšení objemové hmotnosti v průběhu výpalu, způsobenému pravděpodobně roztavením plniva při vyšších teplotách. Následný přechod plniva do amorfního stavu v průběhu chlazení má pravděpodobně za následek i výrazně vyšší pevnost v tlaku u těles plněných expandovaným perlitem. Zbývá dvě plniva – šamotový zlom a kuličkový korund, se jeví z hlediska pevnostních charakteristik vypálených těles, jako nepříliš vhodná. Šamotový zlom jako jediné plnivo způsobuje zvýšení objemové hmotnosti připravené směsi i tepelné vodivosti vypáleného vzorku. Jeho výhodou naopak je, že jakožto už dříve vypálený materiál nepodléhá při dalším výpalu výrazným změnám, takže je schopen dostatečně stabilizovat připravená tělesa jak rozměrově, tak i z hlediska jejich objemové hmotnosti.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. 2. vyd. Praha : SNTL, 1988. 520 s.
- [2] HANYKÝŘ, V.; KUTZENDÖRFER, J. *Technologie keramiky*. 1. vyd. Hradec Králové : Vega, 2000. 286 s. ISBN 80-900860-6-3.
- [3] MARCINČIN, A., I. HUDEC a J. MAJLING. *Technológia materiálov: Materiály z plastov a elastomérov, vláknité materiály a keramické materiály*. 1. vyd. Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2002. ISBN 80-227-1798-3.
- [4] Žárobeton. In: *MCT spol. s.r.o.* [online]. 2010 [cit. 2014-01-29]. Dostupné z: <http://www.mct.cz/PDF/%C5%BD%C3%A1robeton.pdf>
- [5] SAKULIN, V., V. MIGAL, A. MARGISHVILI a V. SKURIKHIN. High-Temperature and Refractory Heat-Insulating Materials Developed at the Borovichi Refractory Kombinat Joint-Stock Co. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2004, roč. 45, č. 4, s. 282-288. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1023/B%3AREFR.0000046514.71861.df>
- [6] RAMACHANDRAN, V.S. et al *Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology*. Cambridge: Cambridge University Press, 1996, s. 518-557. ISBN 978-0-8155-1373-5.
- [7] OUYANG, X., Y. GUO a X. QIU. The feasibility of synthetic surfactant as an air entraining agent for the cement matrix. *Construction and Building Materials* [online]. 2008, roč. 22, č. 8, s. 1774-1779 [cit. 2014-02-17]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061807001304>
- [8] YANG, Q., P. ZHU, X. WU a S. HUANG. Properties of concrete with a new type of saponin air-entraining agent. *Cement and Concrete Research* [online]. 2000, roč. 30, č. 8, s. 1313-1317 [cit. 2014-02-17]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884600003409>
- [9] *MICROPORAN: Provzdušňující přísada*. 2009. Dostupné z: <http://www.stachema.cz/2/data/produkty/cz/1/MICROPORAN.pdf>
- [10] *MICROPORAN 2: Provzdušňující přísada*. 2009. Dostupné z: <http://www.stachema.cz/2/data/produkty/cz/1/MICROPORAN%202.pdf>
- [11] *PORALAN STA: Provzdušňující přísada*. 2009. Dostupné z: <http://www.stachema.cz/2/data/produkty/cz/1/PORALAN%20STA.pdf>
- [12] *MAPEPLAST PT1: Provzdušňující přísada do betonů a cementových malt*. 2013. Dostupné z: http://www.mapei.com/public/CZ/products/776_MAPEPLAST%20PT%201_cz.pdf
- [13] *MAPEPLAST PT2: Provzdušňovací přísada do cementových malt a betonů*. 2013. Dostupné z: http://www.mapei.com/public/CZ/products/783_MAPEPLAST%20PT2_cz.pdf

- [14] *MAPEAIR LP 100: Air-entraining agent*. 2013. Dostupné z: <http://www.mapei-betontechnik.com/0uploads/dateienEnglisch43.pd>
- [15] BAFRNEC, M., V. BÁLEŠ, I. LANGFELDER a J. LONGAUER. *Chemické inženýrstvo I*. 1. vyd. Bratislava: Malé centrum, 1999. ISBN 80-967064-3-8.
- [16] KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 978-80-86369-07-5
- [17] Simultánní termogravimetrická, diferenční termická a efluenční plynová analýza TG-DTA-EGA. *Centrum materiálového výzkumu* [online]. 2014 [cit. 2014-03-25]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-keramickych-materialu/simultanni-termogravimetrka-diferencni-termicka-a-efluencni-plynova-analyza-tg-dta-ega/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>
- [18] Hot Stage Microscopy (non-GMP). *Particle Analytical: GMP powder analysis. Particle size and physical characterisation of pharmaceutical compounds*. [online]. 2014 [cit. 2014-03-26]. Dostupné z: <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/hot-stage-microscopy/>
- [19] Žárový mikroskop. *Centrum materiálového výzkumu* [online]. 2014 [cit. 2014-03-26]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-keramickych-materialu/zarovy-mikroskop/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>
- [20] Introduction to X-ray Diffraction (XRD). *PANalytical - XRD and XRF Analytical Instruments* [online]. 2012 [cit. 2012-03-20]. Dostupné z: <http://www.panalytical.com/index.cfm?pid=135>
- [21] Bragg's Law. *PANalytical - XRD and XRF Analytical Instruments* [online]. 2012 [cit. 2012-03-27]. Dostupné z: <http://www.panalytical.com/index.cfm?pid=314>
- [22] Rentgenový difraktometr. *Centrum materiálového výzkumu* [online]. 2012 [cit. 2012-03-31]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-chemickych-analyz/rentgenovy-difraktometr/>
- [23] Hoes does Scanning Electron Microscopy work?. *Nanoscience Instruments* [online]. 2014 [cit. 2014-04-15]. Dostupné z: <http://www.nanoscience.com/products/sem/technology-overview/>
- [24] Skenovací elektronový mikroskop. *Centrum materiálového výzkumu* [online]. 2012 [cit. 2012-03-31]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-strukturnich-analyz/skenovaci-elektronovy-mikroskop>
- [25] NEUŽIL, L. a V. MÍKA. *Chemické inženýrství I*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1998. ISBN 80-7080-312-6
- [26] Information Center - Stereomikroskopie. *Nikon Instruments I Microscopes and Imaging Systems* [online]. 2014 [cit. 2014-03-31]. Dostupné z: http://www.nikoninstruments.com/cz_CZ/Information-Center/Stereomikroskopie
- [27] ČSN EN ISO 1927-1. *Žárovzdorné výrobky netvarové (monolitické) - Část 1: Úvodní ustanovení a klasifikace*. Plzeň: Technický a zkušební ústav stavební, 2013.
- [28] *Zkušební pracoviště DESTTEST 3310 COMPACT A: Technický list*. 2014. Dostupné z: <http://www.betonsystem.cz/PDF/TL%20DESTTEST%203310%20COMPACT%20A.pdf>
- [29] Hydraulický lis pro mechanické testování. *Centrum materiálového výzkumu* [online]. 2014 [cit. 2014-04-04]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-anorganickych-pojiv/hydraulicky-lis-pro-mechanicke-testovani/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>

- [30] NIELD, D.A. a BEJAN, A. *Convection in Porous Media*. Springer, 2013. ISBN 978-1-4614-5540-0.
- [31] O perlitu. *Perlit s.r.o.: Výroba expandovaného perlitu* [online]. 2011 [cit. 2014-04-05]. Dostupné z: <http://www.perlit.cz/?re=1&sk=1>
- [32] Mikrosféry (Cenosféry). *JETCHEM.CZ* [online]. 2014 [cit. 2014-04-05]. Dostupné z: <http://www.jetchem.cz/products/MikrosferyMikrokulicky/>
- [33] *Chemické inženýrství I*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1993. ISBN 80-85113-56-2.
- [34] Space-f I Rakuten Global Market: Refractory insulating bricks b-5 y-1 6 pieces in 1 box DIY hand made pizza oven. *Rakuten: Global Market - Shopping Japanese products from Japan* [online]. 2014 [cit. 2014-04-22]. Dostupné z: <http://global.rakuten.com/en/store/space-f/item/lenga-218/>
- [35] Měření tepelné vodivosti. *Centrum materiálového výzkumu* [online]. 2014 [cit. 2014-05-13]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-keramickych-materialu/mereni-tepelne-vodivosti/>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

TG	termogravimetrická analýza
DTA	diferenční termická analýza
EGA	efluenční plynová analýza
XRD	rentgenová prášková difrakce
SEM	skenovací (rastrovací) elektronový mikroskop