



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

## ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

# SYNTÉZA MULTIFÁZOVÉ FORSTERIT–SPINELOVÉ KERAMIKY S VYLEPŠENÝMI VLASTNOSTMI

SYNTHESIS OF MULTIPHASE FORSTERITE–SPINEL CERAMICS WITH IMPROVED  
PROPERTIES

## DISERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Martin Nguyen

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. RADOMÍR SOKOLÁŘ, Ph.D.

BRNO 2022

## **ABSTRAKT**

Tato disertační práce se zabývá syntézou multifázové forsterit–spinelové keramiky s vylepšenými vlastnostmi v porovnání s běžnou forsteritovou keramikou. Cílem práce bylo optimalizovat navržené surovinové směsi v závislosti na technologii výroby a výsledných parametrech především z hlediska fázového složení, mikrostruktury a žárovzdorných vlastností. Výsledky výzkumu prokázaly zlepšení odolnosti proti náhlým změnám teplot a pevnosti v tahu za ohybu v důsledku synergického působení jednotlivých fází z hlediska mikrostruktury. V závěru bylo provedeno ověření aplikovatelnosti vybraných směsí v průmyslu pomocí testování korozní odolnosti vůči několika materiálům.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Forsterit; spinel; keramika; žárovzdornost; technologie výroby; mikrostruktura; korozní odolnost.

## **ABSTRACT**

This doctoral thesis is concerned with the synthesis of multiphase forsterite–spinel ceramics with improved properties in comparison with conventional forsterite ceramics. The objective of this work was to optimize the designed raw material mixtures in dependence on the production technology and resulting parameters, particularly in terms of phase composition, microstructure and refractory properties. The results of the research demonstrated an improvement in thermal shock resistance and modulus of rupture as a result of the synergistic effect of the individual phases in terms of the microstructure. In the end, the industrial applicability of the selected mixtures was verified by the corrosion resistance testing against several materials.

## **KEYWORDS**

Forsterite; spinel; ceramics; refractoriness; production technology; microstructure; corrosion resistance.

## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP**

NGUYEN, Martin, Ing. *Syntéza multifázové forsterit–spinelové keramiky s vylepšenými vlastnostmi*. Brno, 2022. 150 s. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce doc. Ing. Radomír Sokolář, Ph.D.

## **PROHLÁŠENÍ**

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

V Brně dne 30.9.2022

---

Ing. Martin Nguyen  
autor práce

## **PODĚKOVÁNÍ**

Tímto bych chtěl poděkovat svému školiteli a vedoucímu této disertační práce doc. Ing. Radomíru Sokolářovi, Ph.D. za pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé disertační práce.

---

Ing. Martin Nguyen  
autor práce

# OBSAH

|   |    |
|---|----|
| ÚVOD.....   | 9  |
| 1 TEORETICKÁ ČÁST .....   | 11 |
| 1.1 Žárovzdorné materiály .....   | 11 |
| 1.1.1 Rozdělení žárovzdorných materiálů .....                           | 11 |
| 1.1.1.1 Hlinitokřemičité výrobky .....                                  | 11 |
| 1.1.1.2 Zásadité výrobky obsahující méně než 7 % zbytkového uhlíku..... | 12 |
| 1.1.1.3 Zásadité výrobky obsahující 7-30 % zbytkového uhlíku.....       | 12 |
| 1.1.1.4 Speciální výrobky.....  | 12 |
| 1.1.1.5 Další způsoby dělení.....                                       | 13 |
| 1.2 Forsterit a forsteritová keramika .....                             | 14 |
| 1.3 Fázové diagramy .....   | 16 |
| 1.4 Základní parametry forsteritu.....                                  | 18 |
| 1.5 Metody syntézy forsteritové keramiky .....                          | 18 |
| 1.5.1 Syntéza reakcí v pevné fázi .....                                 | 19 |
| 1.5.2 Syntéza metodou sol-gel.....                                      | 21 |
| 1.5.3 Mechano-chemická syntéza.....                                     | 22 |
| 1.5.4 Mikrovlnná syntéza .....  | 23 |
| 1.6 Technologie výroby v keramice.....                                  | 23 |
| 1.6.1 Výroba litím ze suspenze.....                                     | 23 |
| 1.6.2 Výroba tažením z plastického těsta .....                          | 25 |
| 1.6.3 Výroba lisováním z granulátu.....                                 | 26 |
| 1.7 Mikrostruktura keramického střepu .....                             | 27 |
| 1.8 Rešerše zahraniční literatury .....                                 | 28 |
| 1.8.1 Využití forsteritu v praxi.....                                   | 30 |
| 1.9 Současný stav řešené problematiky .....                             | 31 |
| 1.9.1 Aktuální výzkum a vývoj v oblasti forsteritové keramiky.....      | 33 |
| 1.9.2 Současné náklady ve výrobě žárovzdorné keramiky .....             | 34 |
| 1.10 Vstupní suroviny pro výrobu forsteritu.....                        | 35 |
| 1.10.1 Suroviny obsahující oxid hořečnatý i oxid křemičitý .....        | 35 |
| 1.10.1.1 Olivín.....  | 35 |
| 1.10.1.2 Serpentin .....  | 36 |
| 1.10.1.3 Mastek.....  | 37 |
| 1.10.2 Suroviny obsahující oxid hořečnatý .....                         | 38 |
| 1.10.2.1 Magnezit.....  | 38 |
| 1.10.2.2 Magnézie – oxid hořečnatý .....                                | 39 |
| 1.10.2.3 Brucit – hydroxid hořečnatý.....                               | 39 |
| 1.10.3 Suroviny obsahující oxid křemičitý .....                         | 40 |
| 1.10.3.1 Křemenný písek.....  | 40 |
| 1.10.3.2 Kaolín.....  | 41 |
| 1.10.3.3 Žárovzdorné jíly.....  | 42 |
| 1.10.3.4 Lupek.....   | 43 |
| 1.10.4 Druhotné a odpadní suroviny.....                                 | 43 |

|          |  |    |
|----------|--|----|
| 1.10.4.1 | <i>Elektrárenský popílek</i> .....   | 44 |
| 2        | CÍL PRÁCE .....  | 45 |
| 3        | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....  | 46 |
| 3.1      | Metodika prováděných experimentů.....  | 46 |
| 3.1.1    | Analýza fázového složení a mikrostruktury .....  | 46 |
| 3.1.1.1  | <i>Rentgenová difrakční analýza</i> .....  | 46 |
| 3.1.1.2  | <i>Rastrovací elektronová mikroskopie</i> .....  | 48 |
| 3.1.2    | Stanovení fyzikálně–mechanických parametrů .....   | 49 |
| 3.1.2.1  | <i>Stanovení pevnosti v tahu za ohybu</i> .....  | 49 |
| 3.1.2.2  | <i>Stanovení zdánlivé pórovitosti</i> .....  | 49 |
| 3.1.2.3  | <i>Stanovení objemové hmotnosti</i> .....  | 50 |
| 3.1.2.4  | <i>Stanovení zdánlivé hustoty</i> .....  | 51 |
| 3.1.2.5  | <i>Stanovení nasákavosti</i> .....   | 51 |
| 3.1.3    | Stanovení tepelných a termomechanických parametrů.....   | 52 |
| 3.1.3.1  | <i>Termické analýzy – DTA, TG</i> .....  | 52 |
| 3.1.3.2  | <i>Stanovení trvalých délkových změn v žáru</i> .....  | 53 |
| 3.1.3.3  | <i>Stanovení koeficientu délkové teplotní roztažnosti</i> .....  | 53 |
| 3.1.3.4  | <i>Stanovení žárovzdornosti</i> .....  | 54 |
| 3.1.3.5  | <i>Stanovení únosnosti v žáru</i> .....  | 56 |
| 3.1.3.6  | <i>Stanovení odolnosti proti náhlým změnám teplot</i> .....  | 57 |
| 3.1.3.7  | <i>Stanovení korozní odolnosti</i> .....   | 58 |
| 3.2      | ETAPA I – Charakterizace vstupních surovin a návrh směsí .....   | 59 |
| 3.2.1    | Volba vstupních surovin .....  | 59 |
| 3.2.1.1  | <i>Vysoce čisté suroviny</i> .....   | 60 |
| 3.2.1.2  | <i>Průmyslově využívané suroviny</i> .....   | 60 |
| 3.2.1.3  | <i>Odpadní a druhotné suroviny</i> .....   | 61 |
| 3.2.2    | Charakterizace vybraných vstupních surovin .....   | 65 |
| 3.2.2.1  | <i>Analýza fázového složení</i> .....  | 65 |
| 3.2.2.2  | <i>Analýza mikrostruktury</i> .....  | 67 |
| 3.2.3    | Návrh základních surovinových směsí .....  | 71 |
| 3.2.4    | Základní testování střepů z vypálených surovinových směsí .....  | 72 |
| 3.2.4.1  | <i>Analýza fázového složení střepů ze základních směsí</i> .....   | 73 |
| 3.2.4.2  | <i>Analýza mikrostruktury střepů z vypálených základních směsí</i> .....   | 75 |
| 3.2.4.3  | <i>Stanovení fyzikálně–mechanických parametrů základních směsí</i> .....   | 78 |
| 3.2.4.4  | <i>Stanovení tepelných a termomechanických parametrů základních směsí</i> .....  | 79 |
| 3.2.4.5  | <i>Vyhodnocení výsledků I. etapy a výběr surovinových směsí</i> .....  | 79 |
| 3.3      | ETAPA II – Výběr optimálního způsobu vytváření a sledování vlivu vypalovací teploty na výsledné vlastnosti střepu..... | 80 |
| 3.3.1    | Návrh optimalizovaných a vybraných směsí dle výsledků I. etapy.....  | 81 |
| 3.3.2    | Vytváření zkušebních těles různými způsoby vytváření .....   | 82 |
| 3.3.2.1  | <i>Vytváření litím ze suspenze</i> .....   | 83 |
| 3.3.2.2  | <i>Vytváření formováním z plastického těsta</i> .....  | 84 |
| 3.3.2.3  | <i>Vytváření lisováním z granulátu</i> .....   | 84 |
| 3.3.3    | Výběr optimálního způsobu vytváření pro laboratorní testování.....   | 85 |

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 3.3.4   | Dilatačně–kontrakční termická analýza navržených směsí .....                          | 86  |
| 3.3.5   | Výpal vzorků na různé vypalovací teploty .....  | 87  |
| 3.3.6   | Laboratorní testování vypálených střepů ze surovinových směsí.....                    | 88  |
| 3.3.6.1 | <i>Analýza fázového složení střepů z navržených směsí ve II. etapě.....</i>           | 88  |
| 3.3.6.2 | <i>Stanovení fyzikálně–mechanických parametrů směsí ve II. etapě .....</i>            | 90  |
| 3.3.6.3 | <i>Stanovení tepelných a termomechanických parametrů střepů ve II. etapě.....</i>     | 91  |
| 3.3.7   | Zhodnocení vlivu vypalovací teploty na výsledné vlastnosti .....                      | 93  |
| 3.3.7.1 | <i>Výběr optimálních surovinových směsí pro další etapu .....</i>                     | 93  |
| 3.4     | ETAPA III – Sledování vlivu akcesorických oxidů ve vstupních surovinách.....          | 95  |
| 3.4.1   | Návrh optimalizovaných a vybraných směsí dle výsledků II. etapy.....                  | 97  |
| 3.4.1.1 | <i>Chemické složení použitých surovin .....</i>                                       | 97  |
| 3.4.1.2 | <i>Stanovení obsahu akcesorických oxidů v navržených surovinových směsích.....</i>    | 98  |
| 3.4.2   | Laboratorní testování vypálených střepů surovinových směsí .....                      | 99  |
| 3.4.2.1 | <i>Analýza fázového složení a zastoupení fází ve vypálených střepích .....</i>        | 99  |
| 3.4.2.2 | <i>Analýza mikrostruktury navržených směsí ve III. etapě.....</i>                     | 101 |
| 3.4.2.3 | <i>Stanovení fyzikálně–mechanických parametrů vypálených směsí ve III. etapě.....</i> | 102 |
| 3.4.2.4 | <i>Stanovení tepelných a termomechanických parametrů ve III. etapě .....</i>          | 103 |
| 3.4.3   | Zhodnocení vlivu akcesorických oxidů na výsledné vlastnosti .....                     | 105 |
| 3.4.4   | Porovnání vlastností s průmyslově vyráběnými výrobky a normovými požadavky .....      | 105 |
| 3.4.4.1 | <i>Porovnání chemického a fázového složení .....</i>                                  | 106 |
| 3.4.4.2 | <i>Porovnání vybraných vlastností po výpalu.....</i>                                  | 108 |
| 3.4.4.3 | <i>Zhodnocení všech vlastností v rámci porovnání.....</i>                             | 109 |
| 3.5     | ETAPA IV – Testování forsterit–spinelové keramiky s vylepšenými vlastnostmi .....     | 110 |
| 3.5.1   | Návrh optimalizovaných a vybraných směsí dle výsledků III. etapy .....                | 111 |
| 3.5.2   | Termické analýzy navržených surovinových směsí v rámci IV. etapy.....                 | 112 |
| 3.5.3   | Laboratorní testování vypálených střepů surovinových směsí .....                      | 114 |
| 3.5.3.1 | <i>Analýza fázového složení a zastoupení fází ve vypálených střepích .....</i>        | 114 |
| 3.5.3.2 | <i>Analýza mikrostruktury střepů z navržených směsí ve IV. etapě .....</i>            | 116 |
| 3.5.3.3 | <i>Stanovení fyzikálně–mechanických parametrů vypálených směsí ve IV. etapě .....</i> | 117 |
| 3.5.3.4 | <i>Stanovení tepelných a termomechanických parametrů ve IV. etapě.....</i>            | 118 |
| 3.5.4   | Ověření aplikovatelnosti v průmyslu – testování korozní odolnosti.....                | 120 |
| 3.5.4.1 | <i>Korozní odolnost směsí vůči železu .....</i>                                       | 120 |
| 3.5.4.2 | <i>Korozní odolnost směsí vůči slínku.....</i>  | 122 |
| 3.5.4.3 | <i>Korozní odolnost směsí vůči hliníku .....</i>                                      | 123 |
| 3.5.4.4 | <i>Korozní odolnost směsí vůči mědi .....</i>   | 125 |
| 3.5.4.5 | <i>Vyhodnocení výsledků testování korozní odolnosti vybraných směsí.....</i>          | 126 |
| 3.5.5   | Finální selekce surovinových směsí dle dosažených parametrů.....                      | 126 |
| 4       | ZÁVĚR .....   | 128 |
| 5       | PŘÍNOS PRO VĚDNÍ OBOR A PRAXI .....   | 130 |
|         | SEZNAM OBRÁZKŮ .....  | 131 |
|         | SEZNAM TABULEK .....  | 133 |
|         | POUŽITÁ LITERATURA .....  | 135 |

## ÚVOD

V souvislosti se stále rostoucími požadavky na ekonomickou a ekologickou stránku při výrobě žárovzdorných keramických materiálů je prioritou především snaha o snížení teploty výpalu těchto materiálů z důvodu stále rostoucích cen energií, ale také hledání možností úpravy surovinových směsí nahrazením zdražujícími primárními surovinami, jejichž producenty a exportéry bývá většinou pouze několik států na celém světě.

Z těchto důvodů je současný výzkum a vývoj zaměřen na hledání alternativních vstupních surovin společně se snahou snížit potřebnou teplotu výpalu za současného zachování stejných nebo lepších parametrů výsledných výrobků, jaké mají původní výrobky. Optimalizací surovinových směsí využitím alternativních surovin dochází k úspoře primárních surovinových zdrojů, které nejsou nevyčerpatelné, se současným zmírněním ekologické zátěže vznikající při jejich těžbě. Výběrem správné optimalizované skladby surovinových směsí lze rovněž dosáhnout některých vylepšených vlastností oproti původnímu výrobku v důsledku synergického působení různých fází.

Hlavním úskalím při využívání alternativních surovin je jejich chemické složení, které vnáší do surovinových směsí akcesorické oxidy, které se mohou v žárovzdorné keramice chovat jako taviva a tím snížit jejich žárovzdorné vlastnosti. Jedním z dílčích cílů je stanovení limitních hodnot těchto oxidů, při kterých nedochází k závažnému snížení žárovzdorných vlastností.

Teoretická část disertační práce se zabývá samotným rozdělením žárovzdorných materiálů dle příslušných norem a zařazením forsteritové keramiky z hlediska jejich základních parametrů a fázových diagramů. V teoretické části byly rovněž popsány různé metody syntézy, které se v současnosti používají při syntéze keramiky společně s různými technologiemi výroby. Při syntéze keramiky hraje důležitou roli také samotná mikrostruktura keramického střepu.

V rámci teoretické části byla rovněž provedena rešerše zahraniční literatury společně s objasněním současného a potenciálního využití forsteritu v praxi. Taktéž byl objasněn současný stav řešené problematiky z pohledu aktuálního výzkumu a vývoje v oblasti forsteritové keramiky společně s analýzou možných vstupních surovin pro výrobu forsteritu. V neposlední řadě byla rovněž popsána metodika prováděných experimentů.

Experimentální část disertační práce je v úvodu věnována samotné metodice prováděných experimentů a následně je rozdělena do čtyř na sebe navazujících etap, přičemž v první etapě se zabývá charakterizací a výběrem vhodných vstupních surovin z vysoce čistých, průmyslově využívaných a odpadních či druhotných surovin. Z těchto surovin byly vytvořeny základní surovinové směsi, u kterých bylo porovnáno jejich fázové složení, mikrostruktura, fyzikálně–mechanické a žárovzdorné vlastnosti.

Druhá a třetí etapa disertační práce se zabývají sledováním vlivu různých technologií vytváření s cílem vybrat optimální, u které byl sledován vliv vypalovací teploty na výsledné vlastnosti společně se sledováním vlivu a stanovením limitních hodnot obsahu akcesorických oxidů v surovinových směsích. V závěru třetí etapy byly vybrány surovinové směsi, které vykazovaly zlepšení vlastností oproti vybraným směsím z předchozích etap. Vlastnosti těchto vybraných surovinových směsí po výpalu byly rovněž porovnány se současně vyráběnými průmyslovými výrobky.

Poslední etapa se zabývá testováním vybraných optimalizovaných směsí multifázové forsterit–spinelové keramiky s vylepšenými vlastnostmi pomocí analýzy jejich fázového složení, mikrostruktury, fyzikálně–mechanických a žárovzdorných vlastností. Druhá část poslední etapy se zabývá ověřením aplikovatelnosti vybraných směsí v průmyslu pomocí testování korozní odolnosti vůči materiálům, se kterými tato žárovzdorná keramika přichází v průmyslovém využití do styku. V závěru etapy byla provedena finální selekce surovinových směsí dle všech dosažených parametrů.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Žárovzdomné materiály

Jako žárovzdomné materiály se dají označit takové materiály, jejichž chemické a fyzikální vlastnosti jim umožňují je využít v prostředí s vysokými teplotami. Převážná část žárovzdomných materiálů je tvořena oxidy a jejich kombinacemi. Požadavky kladené na žárovzdomné materiály jsou především vysoký bod tání a termodynamická stálost při vysokých teplotách [1].

V průmyslové výrobě žárovzdomných materiálů jsou využívány především oxid hlinitý ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), oxid vápenatý ( $\text{CaO}$ ), oxid hořečnatý ( $\text{MgO}$ ), oxid křemičitý ( $\text{SiO}_2$ ), oxid chromitý ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) a oxid zirkoničitý ( $\text{ZrO}_2$ ). V průmyslu je rovněž využíváno sloučenin s uhlíkem, především karbidu křemíku ( $\text{SiC}$ ) [1; 2; 3].

Z důvodu surovinových zásob, ložisek a ceny vstupních materiálů se v průmyslu výroby žárovzdomných materiálů uplatňují nejvíce oxidy hlinité, křemičité, vápenaté a hořečnaté a jejich kombinace s nimiž vytvářejí vícesložkovou soustavu [1; 4].

### 1.1.1 Rozdělení žárovzdomných materiálů

Základním dělením žárovzdomných materiálů je jejich rozdělení dle chemického složení. Žárovzdomné materiály jsou rozděleny do 4 skupin a toto dělení je klasifikováno v normách ČSN EN ISO 10081-1 až 10081-4. Dalšími kritérii pro klasifikaci žárovzdomných materiálů jsou druh výrobku, stav vstupní suroviny, množství akcesorických oxidů, druh vazby a způsob dodatečného zpracování [5–8].

#### 1.1.1.1 Hlinitokřemičité výrobky

Hlavními složkami pro výrobu jsou oxid hlinitý a oxid křemičitý. Dělí se podle obsahu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  či  $\text{SiO}_2$  dle normy ČSN EN ISO 10081-1 na 5 druhů, které se dále dělí na klasifikační skupiny [5]:

- Vysocehlinité – obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v rozmezí 45-98 %,
- Šamotové – obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v rozmezí 30-45 %,
- Kyselé šamotové – obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v rozmezí 10-30 % a obsah  $\text{SiO}_2$  pod 85 %,
- Křemičité – obsah  $\text{SiO}_2$  v rozmezí 85-93 %,
- Dinasové – obsah  $\text{SiO}_2$  nad 93 %.

### 1.1.1.2 Zásadité výrobky obsahující méně než 7 % zbytkového uhlíku

Hlavními složkami těchto zásaditých výrobků jsou oxid hořečnatý (MgO), oxid vápenatý (CaO) a rovněž oxid chromitý (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Rozdělují se podle obsahu těchto oxidů dle normy ČSN EN ISO 10081-2 na 11 druhů, které se dále dělí na klasifikační skupiny [6]:

- Magnezitové – obsah MgO v rozmezí 80-98 %,
- Magnezio-vápenné – obsah MgO v rozmezí 40-90 % a CaO v rozmezí 10-60 %,
- Magnezio-dolomiové – obsah MgO v rozmezí 40-90 % a CaO v rozmezí 10-50 %,
- Dolomiové – obsah MgO pod 40 % a CaO nad 50 %,
- Vápenné – obsah MgO pod 30 % a CaO nad 70 %,
- Magnezio-spinelové – obsah MgO v rozmezí od 20 % až nad 80 %,
- Forsteritové – obsah MgO v rozmezí od 40 % až nad 50 %,
- Magnezio-chromité – obsah MgO v rozmezí od 30 % až nad 80 %,
- Chromité – obsah MgO pod 30 % a obsah Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nad 30 %,
- Magnezio-zirkoničité – obsah MgO od 70 % až nad 90 % a ZrO<sub>2</sub> nad 20 %,
- Magnezio-zirkoničito-křemičité – obsah MgO v rozmezí od 70 % až nad 90 % a ZrO<sub>2</sub> nad 15 % a SiO<sub>2</sub> do 5 %.

### 1.1.1.3 Zásadité výrobky obsahující 7-30 % zbytkového uhlíku

Hlavními složkami těchto zásaditých výrobků jsou oxid hořečnatý (MgO), uhlík (C) a případně oxid vápenatý (CaO). Rozdělují se podle obsahu těchto oxidů dle normy ČSN EN ISO 10081-3 na druhy, které se dále dělí na klasifikační skupiny [7]:

- Magnezio-uhlíkové – obsah MgO v rozmezí 80-98 % a C v rozmezí 7-30 %,
- Magnezio-dolomio-uhlíkové – obsah MgO v rozmezí 40-90 % a CaO od 10-50 % a C v rozmezí 7-30 %,
- Dolomio-uhlíkové – obsah MgO pod 40 % a CaO nad 50 % a C v rozmezí 7-30 %.

### 1.1.1.4 Speciální výrobky

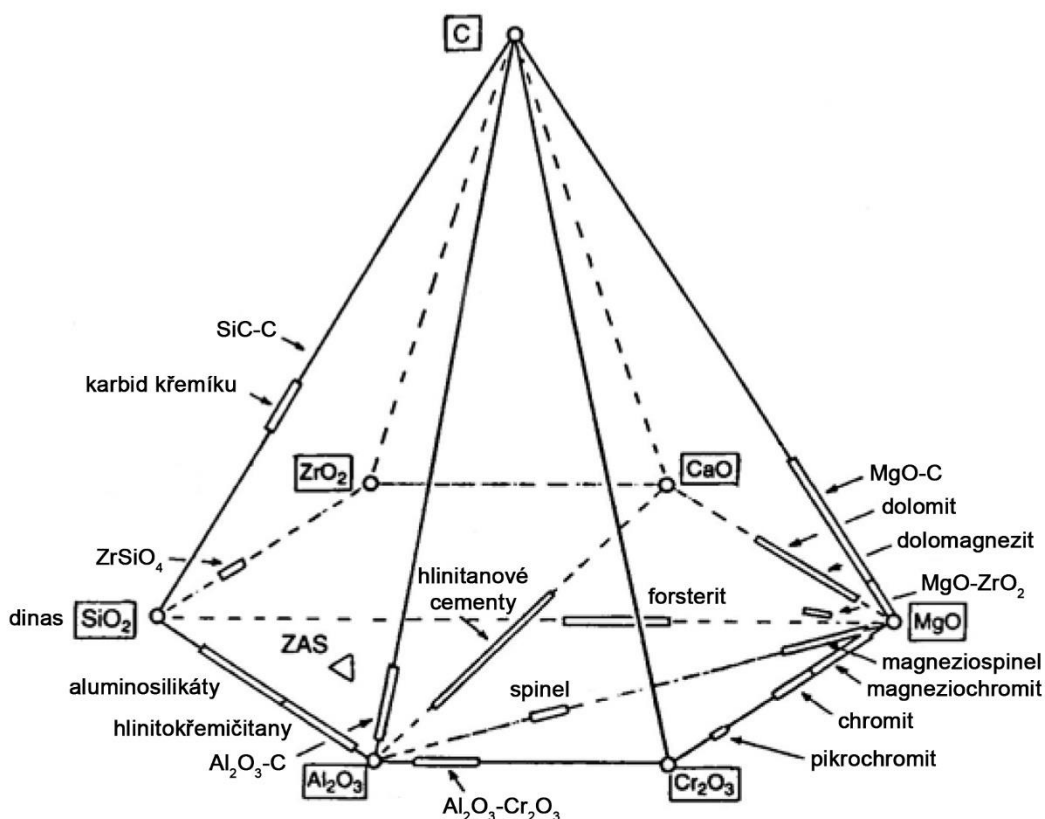
Do této skupiny se řadí výrobky obsahující méně používané oxidy, jejich kombinace a také různé materiály obsahující oxidické i neoxidické složky. Rozdělují se podle normy ČSN EN ISO 10081-4 na 10 druhů, které se dále dělí na klasifikační skupiny [8]:

- Z oxidu hlinitého a chromitého – obsah Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v rozmezí 50-95 % a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5-50 %,
- Z oxidu chromitého – obsah Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v rozmezí 50-90 % a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v rozmezí 10-50 %,

- Hlinito-chromito-zirkoničito-křemičité – obsah  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  v rozmezí 10-80 % a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v rozmezí 5-55 % a  $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$  v rozmezí 10-50 %,
- Zirkoničité – obsah  $\text{ZrO}_2$  v rozmezí od 70 % až nad 95 %,
- Zirkoničito-křemičité – obsah  $\text{ZrO}_2$  v rozmezí 35-70 % a  $\text{SiO}_2$  v rozmezí 25-40 %,
- Hlinito-zirkoničito-křemičité – obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v rozmezí 30-95 % a  $\text{ZrO}_2$  v rozmezí 5-50 % a  $\text{SiO}_2$  v rozmezí 25-35 %,
- Hlinito-uhlíkové – obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v rozmezí od 30 % až nad 90 % a C od 1-30 %,
- Hlinito-siliciumkarbido-uhlíkové – obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v rozmezí od 60 % až nad 80 % a SiC v rozmezí 1-15 % a C v rozmezí 1-25 %,
- Siliciumkarbidové – obsah SiC v rozmezí od 30 % až nad 99 %,
- Uhlíkové – obsah C v rozmezí od 60 % až nad 99 %.

#### 1.1.1.5 Další způsoby dělení

Žárovzorné výrobky lze mimo chemického složení dělit také na hutné (skutečná pórovitost pod 45 %) a izolační výrobky (skutečná pórovitost nad 45 %) nebo na tvarové (kusové, přesně definované rozměry) a netvarové výrobky (suché směsi).



Obr. 1: Pyramida rozdělení žárovzorných materiálů podle H. Bartela [9]

Mezi další klasifikační znaky žárovzdorných výrobků patří i stav primární vstupní suroviny pro výrobu konkrétního výrobku. Vstupní suroviny se zařídí do jedné či více skupin [5]:

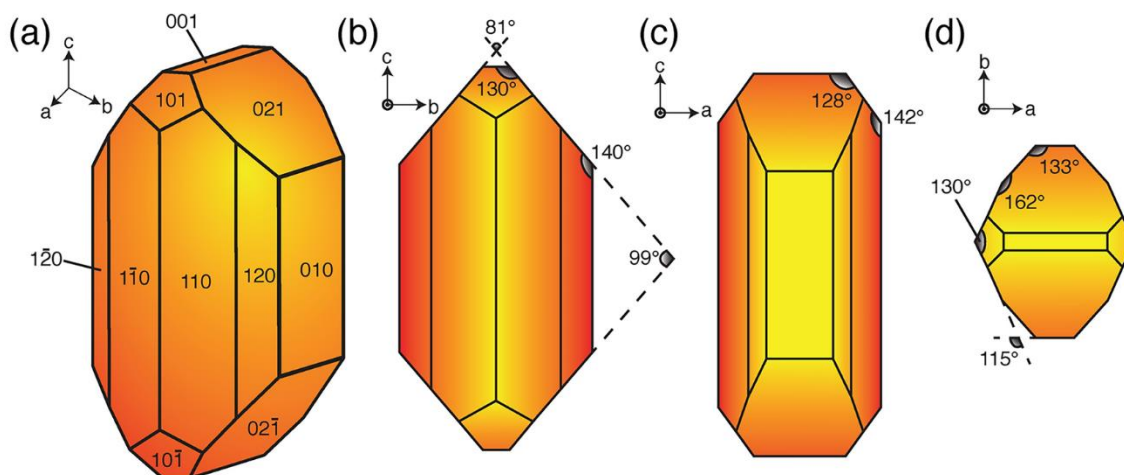
- Přírodní (nevypálené, vypálené),
- Syntetické (pálené, slinuté),
- Dvojslínkové (např. magnezio-chromité),
- Tavené.

Dalším důležitým znakem žárovzdorných výrobků je druh jejich vazby [5; 6]:

- Keramická vazba – vytvořená slinováním při výpalu,
- Organicko-chemická vazba – vytvořená chemickou reakcí při pokojové teplotě či při zvýšených teplotách,
- Anorganicko-chemická vazba – vytvořená chemickou reakcí,
- Tavené lité výrobky – připravené úplným roztavením surovin.

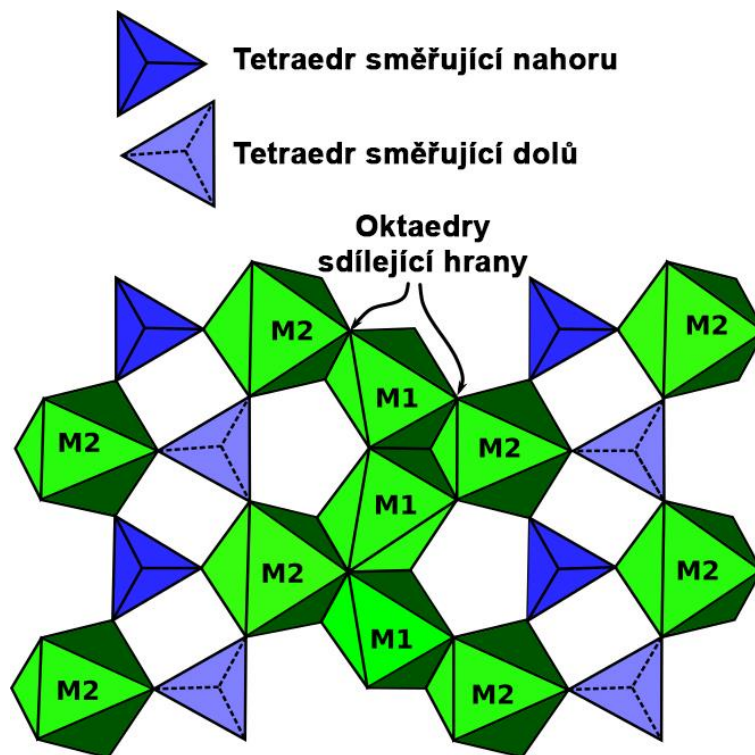
## 1.2 Forsterit a forsteritová keramika

Forsterit je minerál s chemickým vzorcem  $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ , obsahuje tedy 2 moly oxidu hořečnatého ku 1 molu oxidu křemičitého, tedy 57,3 % MgO a 42,7 %  $\text{SiO}_2$ . Z mineralogického hlediska je forsterit koncovým členem izomorfní řady olivínu bohatý na hořčík a krystalizuje v ortorombické-dipyramidální (kosočtverečné) soustavě (Obr. 2) [10].



**Obr. 2:** (a) Idealizovaný krystal forsteritu v prostoru s vyznačenými Millerovy indexy; (b-d) pohled dolů na osy a, b, c v tomto pořadí [11]

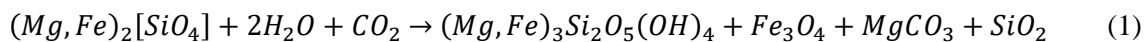
Skupina olivínu se řadí mezi nesilikáty, tedy ostrůvkovité křemičitany, které mají ve své struktuře izolované tetraedry  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (na Obr. 3 modře), jež jsou v prostoru propojeny přes koordinační oktaedry jiných kationtů, převážně Fe, Mg, Ca, Al, Mn (na Obr. 3 zeleně) [10].



Obr. 3: Schématická idealizovaná struktura olivínu [12]

Chemický vzorec olivínu je  $(Mg^{2+}, Fe^{2+})_2[SiO_4]$ . Druhým koncovým členem izomorfní řady olivínu je fayalit ( $2FeO \cdot SiO_2$ ), který namísto hořčíku u forsteritu obsahuje železo. Mezi těmito členy existuje úplná izomorfní mísitelnost. V přírodě jsou naleziště čistého forsteritu velmi vzácná, většinou se tedy jedná o tuhý roztok olivínu bohatý na hořčík s podílem 75-95 % forsteritu a 5-25 % fayalitu [10; 13].

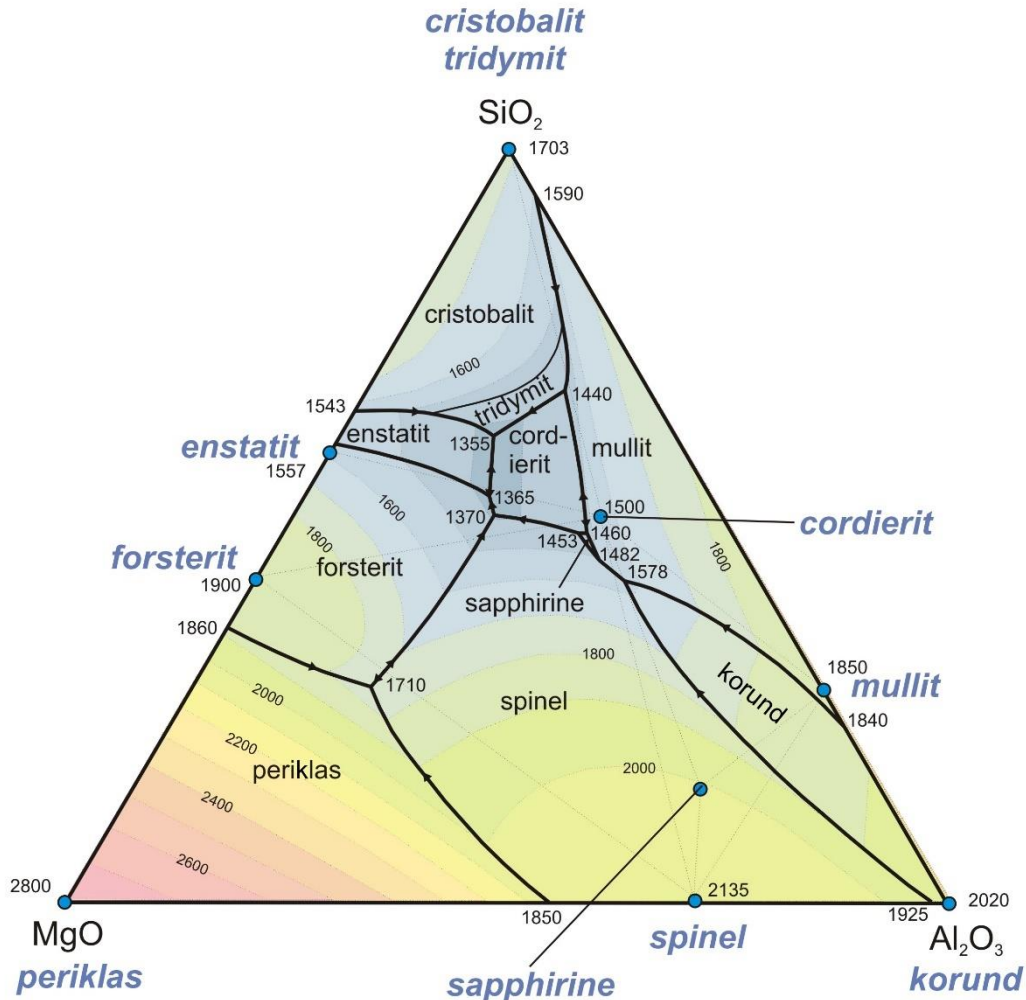
Obvykle se olivín nachází v bazických a ultrabazických vyvřelinách – gabro, čedič (bazalt), peridotit, dunit. Ve světě se nejvíce olivínu pro průmyslové využití těží v Norsku (až 50 % světové produkce) [10]. V přírodě olivín snadno podléhá zvětrávání a za přítomnosti vody a oxidu uhličitého se rozkládá na serpentín  $[(Mg, Fe)_3Si_2O_5(OH)_4]$ , magnetit, magnezit a oxid křemičitý dle následující rovnice č. 1 [4]:



Forsteritová keramika náleží dle ČSN EN ISO 10081-2 mezi zásadité výrobky, které obsahují od 40 % až nad 50 % oxidu hořečnatého (MgO). Forsteritová keramika se vyrábí převážně z olivínu, mastku, olivinitu, dunitu, serpentinu či obdobných hořečnatých silikátů a při nedostatku MgO se do směsi přidává také kaustický či slinutý magnezit [2; 4].

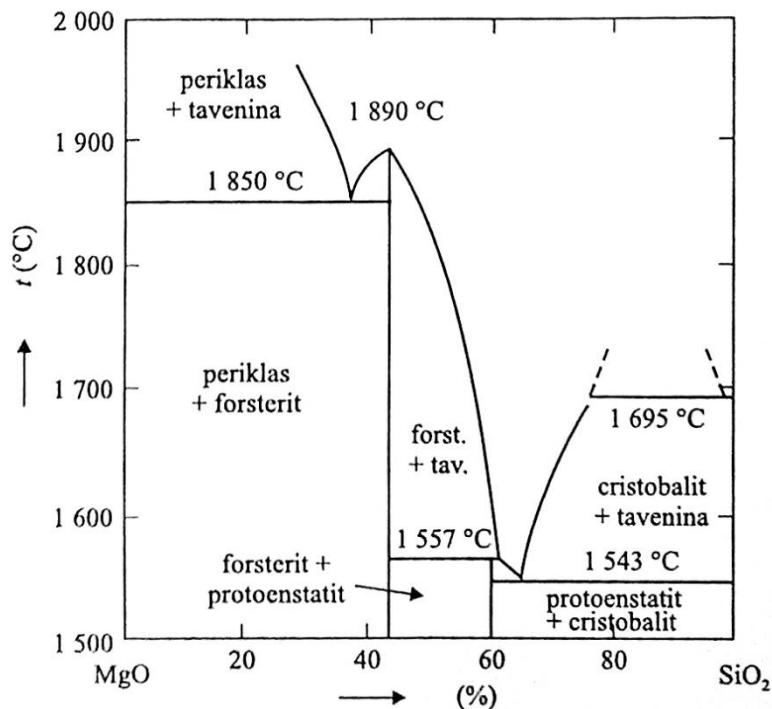
### 1.3 Fázové diagramy

V keramické technologii se nejčastěji využívají fázové diagramy oxidických systémů, které prezentují oblasti existence jednotlivých minerálů, jejich teploty tavení a oblasti eutektických bodů (teplota tavení, jenž je nižší než teplota tavení obou samostatných složek). Pro forsteritovou keramiku jsou nejvýznamnější ternární fázový diagram systému MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a binární fázový diagram systému MgO-SiO<sub>2</sub> [1; 2].



Obr. 4: Ternární fázový diagram systému MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14]

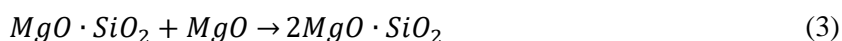
Obr. 4 znázorňuje ternární fázový diagram systému MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spolu s oblastmi existence jednotlivých minerálů obsahujících tyto oxidy, poměr a obsah oxidů jednotlivých minerálů a jejich teploty tavení. Eutektikum soustavy se nachází v bodě na rozmezí minerálů enstatitu, tridymitu a cordieritu při teplotě 1355 °C. Z tohoto fázového diagramu lze například vyčíst, že teplota tavení forsteritu je 1900 °C.



Obr. 5: Binární fázový diagram systému MgO-SiO<sub>2</sub> [2]

Binární fázový diagram systému MgO-SiO<sub>2</sub> (Obr. 5) je také obsažen na Obr. 4 jako levá strana trojúhelníku. Znázorňuje křivky teploty tavení a minerály vznikající z těchto oxidů. Čistý forsterit je tvořen 57,3 % MgO a 42,7 % SiO<sub>2</sub>, v diagramu je tento poměr znázorněn rovnoběžkou se svislou osou s teplotou tavení 1890 °C. Při přebytku MgO ve směsi zůstává také periklas (mineralogický název pro MgO, teplota tavení 2800 °C), naopak při přebytku SiO<sub>2</sub> se ve směsi nachází také protoenstatit (teplota tavení 1543-1557 °C) či cristobalit (modifikace křemene, teplota tavení 1695 °C).

Při výpalu forsteritové keramiky z oxidu hořečnatého a oxidu křemičitého se tyto oxidy nejprve slučují na enstatit MgO·SiO<sub>2</sub> (rovnice č. 2) a při dostatečně vysoké teplotě a dostatku oxidu hořečnatého se pak enstatit přeměňuje na forsterit (rovnice č. 3).



## 1.4 Základní parametry forsteritu

V Tab. 1 se nacházejí nejvýznamnější fyzikální a chemické parametry čisté forsteritové keramiky. V praxi ovšem forsteritová keramika obsahuje i akcesorické oxidy, které jsou obsaženy ve vstupních surovinách. Jedná se především o oxid hlinitý ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), oxid železitý ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), oxid vápenatý ( $\text{CaO}$ ), oxid chromitý ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) či alkálie ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ). Tyto akcesorické oxidy poté mohou tvořit minoritní podíl minerálů jako jsou například Mg-Fe spinel, Mg-Al spinel, nebo monticellit. Obsah zejména tavicích oxidů (oxidy železa a alkálie) má pak za následek nižší žárovzdornost a únosnost v žáru [4].

Tab. 1: Fyzikální a chemické parametry čisté forsteritové keramiky [1; 2; 4]

|  |  |
|--|--|
| Chemický vzorec:   | $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$             |
| Chemické složení:  | 57,3 % MgO + 42,7 % SiO <sub>2</sub>       |
| Molární hmotnost:  | 140,69 g·mol <sup>-1</sup>                 |
| Hustota:   | 3270 kg·m <sup>-3</sup>                    |
| Teplota tavení:  | 1890 °C                                    |
| Žárovzdornost:   | 1850 °C                                    |
| Únosnost v žáru:   | 1600 °C                                    |
| Součinitel tepelné vodivosti při 25 °C:                                | 3,8–5,2 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> |
| Součinitel tepelné vodivosti při 1000 °C:                              | 1,8–2,5 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> |
| Koeficient délkové teplotní roztažnosti $\alpha_{25-1000\text{ °C}}$ : | (8–11)·10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>    |
| Odolnost proti změnám teplot $\Delta T$ :                              | 80 K                                       |
| Pevnost v tahu za ohybu při 30% pórovitosti:                           | 35 MPa                                     |

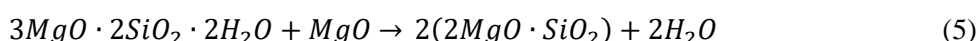
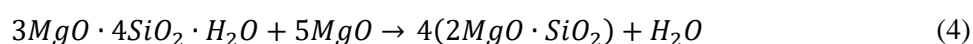
## 1.5 Metody syntézy forsteritové keramiky

Samotná technologie výroby forsteritové keramiky je velice rozdílná s mnoha různými druhy vytváření výrobků. Z historie výroby forsteritové keramiky se uplatnila zejména syntéza reakcí v pevné fázi. V roce 1925 začali V. M. Goldschmidt a R. Knudsen zkoumat využití forsteritu jako žárovzdorného materiálu pro průmysl. Potenciál tohoto orthosilikátu hořečnatého si uvědomili díky jeho vysokému bodu tavení 1890 °C. Vzhledem k tomu, že se forsterit v přírodě vyskytuje jen zřídka, bylo potřeba přijít na syntetickou výrobu. Mezi první pokusy se řadí syntéza forsteritu z oxidu hořečnatého a křemenného písku, avšak nevýhoda této směsi spočívá ve vysoké teplotě výpalu (1550–1650 °C) [15].

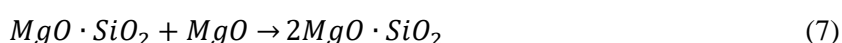
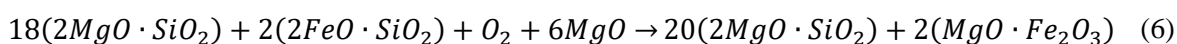
J. Jakob (Německo, patent č. 417 360, 1924) byl prvním, kdo navrhl využít forsterit jako žárovzdorný materiál. Vymyslel využít směsi serpentinu, křemene a síranu hořečnatého,

kteřá byla roztavena v elektrické peci, aby vznikl forsterit pro žárovzdornou aplikaci. Vzhledem k technické náročnosti se tento proces v současnosti nevyužívá [15].

V roce 1925 navrhli a popsali V. M. Goldschmidt a R. Knudsen (Norsko, patent č. 45 083) výrobu forsteritu keramickým procesem ze směsi mastku a oxidu hořečnatého (rovnice č. 4). Navrhli, že lze využít i směs serpentinu a oxidu hořečnatého (rovnice č. 5), jenž vytváří forsterit za teploty nižší, než je teplota tavení výchozích surovin a zároveň byly vlastnosti těchto výrobků výborné [15].



V průběhu let bylo také zjištěno, že přírodní těžený olivín lze také využít pro syntézu forsteritové keramiky i přes přítomnost vyššího obsahu železa ve formě fayalitu. Největší světové zásoby olivínu se nacházejí v Norsku, které je zároveň také největším světovým producentem (>50 %) tohoto minerálu v množství zhruba 3 miliony tun ročně. Norský olivín je velice bohatý na forsterit, obsahuje v průměru 75–80 % forsteritu, 10 % fayalitu a 10–15 % enstatitu, proto pro výrobu forsteritové keramiky není za potřeby velké množství oxidu hořečnatého (rovnice č. 6 a 7) [16].



Co se týče technologií výroby forsteritu, existuje celá řada metod, jako například syntéza reakcí v pevné fázi, syntéza metodou sol-gel, mechano-chemická syntéza či mikrovlnná syntéza. V minulosti i současné době je v průmyslu nejpoužívanější syntéza reakcí v pevné fázi z různých vstupních surovin.

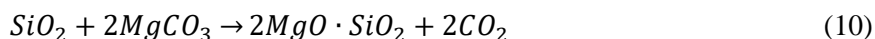
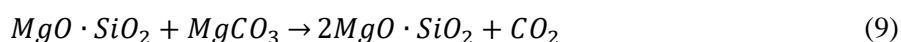
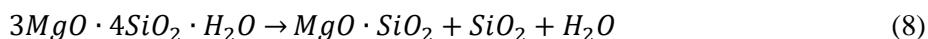
### 1.5.1 Syntéza reakcí v pevné fázi

Tento druh výroby keramiky je poměrně technologicky nenáročný a jedná se o nejstarší a stále nejvíce rozšířenou metodu syntézy anorganických pevných látek. Podstatou syntézy je vytvoření homogenní směsi ze dvou a více vstupních surovin, které mezi sebou za pokojové teploty a krátkého časového intervalu nereagují. Této směsi je nutné dodat energii ve formě tepla, což obvykle představuje výpal nad 1000 °C. Dodáním potřebné energie ve směsi dojde k reakci, která již probíhá značnou rychlostí. Mezi faktory ovlivňující rychlost a

proveditelnost reakce náleží velikost částic a jejich měrný povrch, reaktivita či reakční podmínky [17].

Zpevňování keramických střepů během výpalu je dáno procesem slinování, což je zhutňování pórovité struktury látky pomocí vzájemného spojování jejích zrn v důsledku působení teploty, aniž by se látka tavila. Slinování střepu se projevuje snížením pórovitosti v důsledku poklesu měrného povrchu látky při současném zachování tvaru. Slinování může probíhat jak bez přítomnosti taveniny, tak za přítomnosti vzniklé taveniny (soustava pevné a kapalné fáze), přičemž v keramické technologii je nejčastější slinování za přítomnosti taveniny [2; 18].

Podle V. Hanykýře a J. Kutzendörfera [2] lze forsteritovou keramiku snadno syntetizovat reakcí v pevné fázi ze směsi mastku a magnezitu v poměru 1:5, aby byl zachován molární poměr oxidu hořečnatého ku oxidu křemičitému 2:1 pro stechiometrický poměr forsteritu  $2MgO \cdot SiO_2$ . Tato syntéza není přímá a probíhá ve více mezikrocích dle rovnic č. 8-10. Nejprve dochází k dehydrataci mastku a jeho rozkladu na enstatit a oxid křemičitý, v dalším kroku při dostatečně vysoké teplotě se enstatit slučuje s magnezitem (uhličitan hořečnatý) za tvorby forsteritu a oxidu uhličitého. V posledním kroku se zbývající oxid křemičitý slučuje se zbývajícím magnezitem za další tvorby forsteritu a oxidu uhličitého.



Syntéza forsteritu reakcí v pevné fázi z mastku a magnezitu probíhá nejintenzivněji při teplotách výpalu v intervalu 1100–1300 °C. Při použití oxidu hořečnatého a křemičitého je nutné teplotu výpalu zvýšit až nad 1600 °C, aby spolu obě složky reagovaly za vzniku forsteritu [2].

Mezi výhody syntézy reakcí v pevné fázi patří bezesporu její technologická nenáročnost na vybavení a úpravu vstupních surovin. Od minulosti po současnost je to stále nejrozšířenější metoda výroby keramických a jiných výrobků po celém světě. Mezi vstupní suroviny patří pevné látky většinou krystalického charakteru, které se homogenizují při jejich mletí a následném míchání v určitém poměru [17].

## 1.5.2 Syntéza metodou sol-gel

Metoda sol-gel má velice široké uplatnění v materiálovém inženýrství a je převážně využívanou chemickou metodou přípravy speciálních nekovových materiálů, zvláště pak pro přípravu různých vrstev modifikujících fyzikální a chemické vlastnosti speciálních substrátů. V podstatě se jedná o soubor přesně určených postupů pro přípravu materiálů, jejichž cílem je homogenizace výchozích složek do formy roztoku (mokry proces) [19].

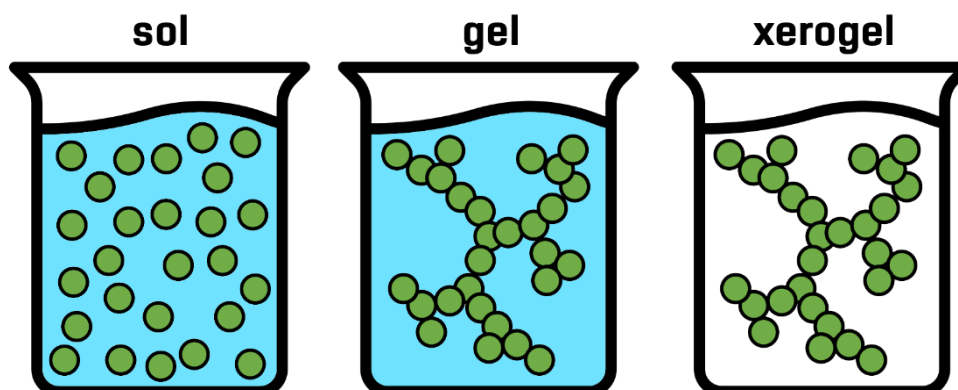
Její význam je v současnosti o to více relevantní, poněvadž lze relativně jednoduchým postupem bez nutnosti velmi nákladných zařízení připravovat širokou škálu tenkých vrstev odlišného chemického složení a také materiálů, které v podstatě nelze připravit jinými metodami (nanokompozity) [19].

Sol je koloidní roztok o nízké koncentraci, který je však za určitých podmínek stabilní. Stabilita tohoto koloidního roztoku (solu) je zajištěna pomocí jednotlivých molekul rozpouštědla, kterým jsou koloidní částice obaleny a vznikající elektrická dvojvrstva zabrání, aby se částice solu přibližovaly a shlukovaly. Dalším kritériem stability solu je i použití polárního rozpouštědla, které díky van der Waalsovým silám či vodíkovým můstkům obaluje částice koloidního roztoku poměrně silnou vrstvou molekul. Pro stabilitu solu je taktéž důležitá přítomnost povrchově aktivních látek a pH koloidního roztoku, jenž se vyznačuje přítomností  $\text{H}_3\text{O}^+$  a  $\text{OH}^-$  iontů [17; 19].

Gel vzniká z koloidního roztoku (solu) procesem zvaným gelace (želatinace), při které dochází k vzájemné interakci mezi koloidními částicemi disperzního podílu solu a k jejich prostorovému propojení v závislosti na změně podmínek. Při gelaci dochází k nárůstu viskozity až do té míry, že je sol prakticky tuhý. Výsledný gel má již neměnný tvar a je pružný, má tedy některé vlastnosti tuhé látky, přestože se jedná o soustavu s kapalným disperzním prostředím. Výsledná struktura gelu je tvořena velmi porézní prostorovou sítí s rozpouštědlem nacházejícím se v jeho pórech. Tato gelová struktura vzniklá metodou sol-gel má tu vlastnost, že po mechanickém rozrušení zesíťované struktury dochází k nevratným změnám, na rozdíl od většiny běžných gelů [17; 19].

Xerogel je třetím krokem při přípravě materiálů metodou sol-gel. Jedná se o dehydratovaný gel, který vzniká opatrným odpařením veškerého rozpouštědla z jeho pórovité struktury, čímž dojde ke zpevnění struktury. Materiál, který takto vznikne je tuhý a vyznačuje se

vysoce porézní strukturou s velkým měrným povrchem. Mezi nejznámější xerogel patří například silikagel, který je připravován gelací koloidního roztoku vodního skla [19].



Obr. 6: Schematická struktura solu, gelu a xerogelu

Výhodou metody sol-gel je její možnost vytvoření nanočástic, které lze jen velmi komplikovaně připravit jiným způsobem. Materiály vzniklé metodou sol-gel vynikají výbornou čistotou a zlepšenými vlastnostmi, jako je vyšší pevnost, tvrdost, rychlost difuze či snížení teploty a doby výpalu. Nevýhodou metody sol-gel je vysoká cena prekurzorů (vstupních surovin) a také její složitější aplikace ve větším průmyslovém měřítku [17; 19]. Syntéza forsteritu metodou sol-gel se uplatňuje především pro syntézu nanočástic při výzkumu využití forsteritu jako biomateriálu [20–26].

### 1.5.3 Mechano-chemická syntéza

Podstata mechano-chemické syntézy spočívá v tom, že dochází k reakci vstupních surovin za účasti mechanicky dodané energie – mechanické aktivace pomocí kulového či planetového mlýna, nebo podobného zařízení. Počátek reakce mezi vstupními surovinami tedy započíná již při jejich mletí pomocí vysokoenergetického zařízení často po dobu několika hodin s následným výpalem, který je ovšem již při nižší teplotě či době než u syntézy reakcí v pevné fázi [17].

Vstupní suroviny jsou tímto způsobem zmenšeny na velikost několika milimetrů až stovek nanometrů, čímž se zvětší jejich měrný povrch a reaktivita. Výhodou mechano-chemické syntézy je i značné snížení doby výpalu či teploty výpalu. Nevýhodou může být riziko kontaminace materiálu z mlecích těles, nebezpečí vzniku defektů krystalů a riziko lokální generace vysokých teplot, která vzniká v důsledku přeměny mechanické energie na teplo, jenž může materiál poškodit [17].

Produkty mechano-chemické syntézy se mohou lišit od produktů ze stejných materiálů připravených pomocí syntézy reakcí v pevné fázi, a to především metastabilitou, kompoziční nehomogenitou, či strukturálními vadami. Mechano-chemická syntéza se však může stát velice důležitou metodou pro syntézu nových (nano)materiálů, přičemž jejich výroba je touto metodou relativně levná a energeticky efektivní oproti syntéze reakcí v pevné fázi, pro kterou je potřeba dodat větší množství energie ve formě vysokých teplot výpalu po poměrně dlouhou dobu výpalu [17]. V rámci výzkumu je výroba forsteritové keramiky mechanickou aktivací směsí s následným výpalem při nižších teplotách aktuálním tématem [27–32].

#### **1.5.4 Mikrovlnná syntéza**

Mikrovlnná syntéza patří mezi novodobé a stále se vyvíjející metody syntézy materiálů. Principem mikrovlnné syntézy je využití mikrovlnného záření, jenž využívá vysokofrekvenčních elektromagnetických vln, působícího na vstupní suroviny. Tyto elektromagnetické vlny působí na jednotlivé molekuly materiálu, které se následně rozkmitají, což vede k zvýšení teploty.

Výhoda mikrovlnné syntézy spočívá v její rychlosti, tedy reakční doba je řádově nižší než například u syntézy reakcí v pevné fázi. Mikrovlnná syntéza se také liší od konvenčního ohřevu tím, že působí na materiál v celém svém objemu, ale jen do určité hloubky penetrace mikrovlnného záření. Nevýhodou mikrovlnné syntézy tak může být její složitější aplikace ve větším průmyslovém měřítku [17]. Syntéza forsteritové keramiky za pomoci mikrovlnné syntézy je rovněž velice aktuálním tématem současného výzkumu [33–36].

### **1.6 Technologie výroby v keramice**

V keramickém průmyslu pro výrobu tvarových výrobků jsou nejběžněji využívány tři rozdílné výrobní technologie, a to výroba litím ze suspenze, tažením z plastického těsta a lisováním z granulátu. Všechny tyto technologie jsou v průmyslovém měřítku založeny na metodě syntézy reakcí v pevné fázi, tedy jejich výpalem při dané teplotě, nárůstu teploty a doby výdrže. Tyto technologie se od sebe odlišují zejména pracovní vlhkostí surovinové směsi, ale také použitým technologickým zařízením.

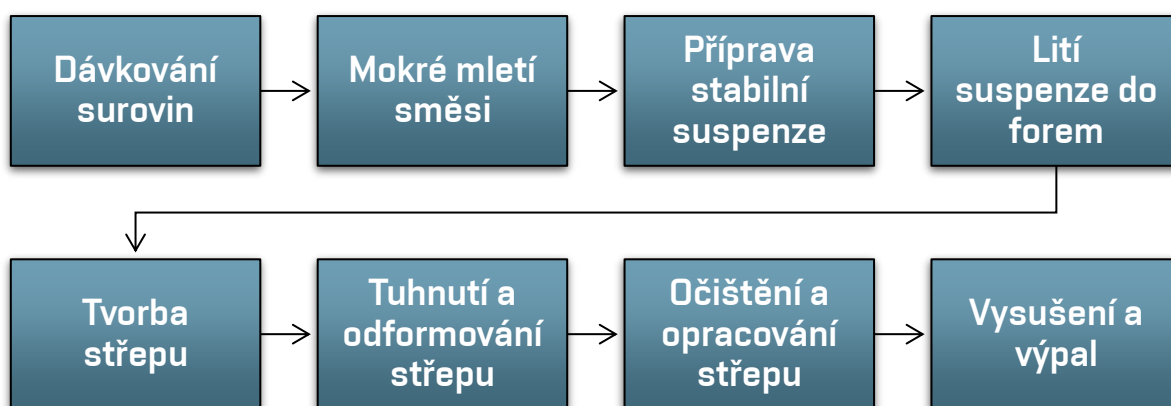
#### **1.6.1 Výroba litím ze suspenze**

Podstatou této technologie výroby je příprava stabilní tekuté suspenze, což je hrubý koloidní disperzní systém. Pro ztekucení keramických směsí se nejčastěji využívá ztekucujících přísad, které redukuje množství vody v suspenzi a zároveň zabraňují koagulaci pevných

částic. Ztekucující přísady mohou být na bázi výměny kationtů, většinou sodných (soda, vodní sklo, pyrofosforečnan sodný), nebo na bázi ochranných koloidů (lignosulfonan sodný, karboxymethylcelulóza, huminové kyseliny) [2; 4; 18].

Technologie litím ze suspenze umožňuje vytváření složitějších či asymetrických tvarů, které jsou závislé pouze na tvaru licí formy. Tyto formy se dle vzhledu formy a způsobu lití dělí na dva různé způsoby. Prvním je lití na střep, kde je forma otevřená a přebytečná suspenze se po vytvoření střepu vyleje, takto se vytvářejí například hrnky, vázy apod. Druhým způsobem je lití na jádro, kde je forma uzavřená a tvořená pláštěm a jádrem, suspenze se lije otvorem v plášti. Suspenze se musí neustále doplňovat, lze takto vytvořit i silnostěnné výrobky jako jsou umyvadla, WC mísy apod. [2; 4; 18]

Samotný pracovní postup sestává z přesného dávkování vstupních surovin a jejich společného mokrého mletí, pokud to vyžadují. Následuje příprava stabilní suspenze pomocí ztekucujících přísad a jejich důkladné homogenizace mícháním společně s odvzdušněním suspenze, takto připravená licí suspenze již může být dávkována do připravených suchých forem [2; 4; 18]. Po určitém časovém intervalu se ve formě vytvoří střep díky odsávání vody kapilárami na vnitřním povrchu formy. Pokud je střep dostatečně silný, přebytečná suspenze se vyleje a následuje fáze zatuhování střepu. Když se vlhkost střepu sníží na 12–16 %, lze je odformovat a očistit či opracovat do finální podoby výrobku. Poté se výrobky vysuší v sušárně a vypálí při požadované teplotě [2; 4; 18].

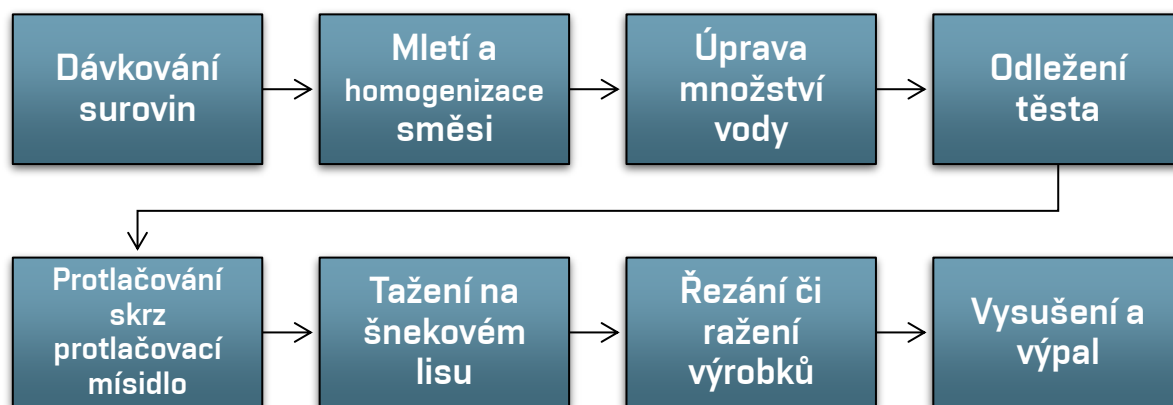


Obr. 7: Schéma technologie výroby litím ze suspenze

Výhodou vytváření litím ze suspenze je vysoká variabilita výsledného tvaru výrobku, nevýhodou je vysoké smrštění výrobků, se kterým je nutné počítat. Ve výrobě žárovzdorných výrobků se vytváření litím ze suspenze spíše nepoužívá.

## 1.6.2 Výroba tažením z plastického těsta

Podstatou této technologie výroby je vytvoření plastického těsta o vlhkosti 12–27 %, které se pomocí technického zařízení (šnekového lisu) zhutní, homogenizuje a dostane finální tvar výrobku, který se poté může v pravidelném intervalu rozříznout na jednotlivé kusové výrobky (cihly, tvarovky), případně se ze šnekového lisu vytlačují plástve, které se poté pomocí přelísování (ražení) tvarují do finální podoby výrobku (střešní krytina) [2; 4; 18].



Obr. 8: Schéma technologie výroby tažením z plastického těsta

Dle množství rozdělovací vody (vlhkosti –  $w$ ) se plastická těsta dají rozdělit na tuhá ( $w = 12–15 \%$ ), polotuhá ( $w = 15–20 \%$ ) a měkká ( $w = 20–27 \%$ ). Na vlhkosti plastického těsta je závislý jeho deformační poměr a také lisovací tlak, který je nutno vyvinout při tažení těsta [2; 4; 18].

Deformační poměr se stanovuje Pfefferkornovým přístrojem dle normy ČSN 72 1074 [37]. Principem je vytvoření zkušebních těles ve tvaru válce s průměrem 33 mm a výškou 40 mm. Tyto válečky se poté umísťují do Pfefferkornova přístroje, kde se deformují pádem závaží o definované hmotnosti z definované výšky. Deformační poměr se poté vypočítá jako poměr výšky válečku po deformaci k výšce válečku před deformací. Pro keramická těsta s optimální vlhkostí je tato hodnota stanovena na 0,4 a pro cihlářská 0,6 [37]. Stanovení optimální vlhkosti plastického těsta je důležité, protože pokud je množství vody vysoké, plastické těsto se lepí, prodlužuje se doba sušení a střep po výpalu může být nedostatečně hutný. Na druhou stranu, pokud je množství vody nízké, je potřeba dodat vyšší energii pro tažení ze šnekového lisu a může taktéž docházet k tvorbě textury [2; 4; 18].

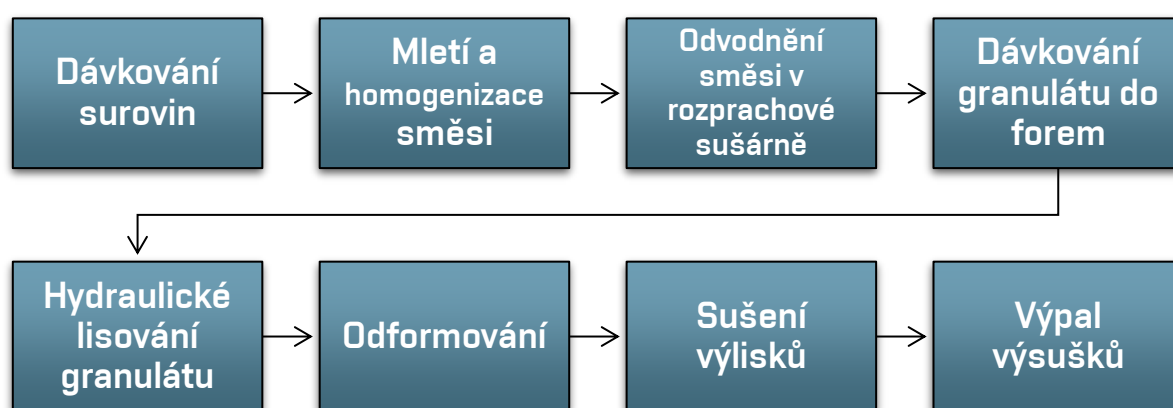
Výhodou vytváření z plastického těsta je poměrně vysoká rychlost výroby jednotlivých výrobků a jejich uniformní tvar a rozměry, lze tedy korigovat smrštění po výpalu vhodnou

velikostí při vytváření. Nevýhodou může být vyšší pracovní vlhkost, která vede k pomalejšímu sušení a vytvoření pórovitější struktury. Ve výrobě žárovzdorných výrobků se tato metoda používá poměrně často.

### 1.6.3 Výroba lisováním z granulátu

Podstatou této technologie výroby je lisování zavlhlé keramické směsi působením tlaku, čímž se vytvoří výlisek o přesném tvaru a rozměrech. Z pohledu vlhkosti směsi a lisovacího tlaku se směsi dělí na suché ( $w = 4\text{--}9\%$ , tlak 20–100 MPa), zavlhlé/granulát ( $w = 8\text{--}12\%$ , tlak 10–80 MPa) a vlhké až plastické ( $w = 15\text{--}25\%$ , tlak 3–5 MPa) [2; 4; 18]. Při výrobě lisováním z granulátu hraje důležitou roli zejména vlhkost směsi, zrnitost, lisovací tlak a odvzdušnění směsi. Jako lisovací zařízení se nejčastěji používá hydraulický lis s jednostranným či oboustranným tlakem. Pracovní cyklus hydraulického lisu sestává z předlisování, poté odvzdušnění směsi a finálního lisování [2; 4; 18].

Pracovní postup výroby lisováním z granulátu tedy spočívá z drcení a úpravy frakce surovin, jejich následného přesného dávkování, po kterém následuje mokré mletí směsi z důvodu homogenizace a zdrobnění. Vlhká směs se poté odvodňuje na požadovanou vlhkost za pomoci rozprachové sušárny, kde vznikají sbalky směsi o velikosti několika milimetrů (granulát). Takto připravená zavlhlá směs se poté již dávkuje do forem a lisuje pomocí hydraulického lisu zvoleným tlakem. Z důvodu nízké vlhkosti výlisků mohou být téměř okamžitě sušeny v sušárně a v posledním kroku nastává samotný výpal na požadovanou teplotu [2; 4; 18].



Obr. 9: Schéma technologie výroby lisováním z granulátu

Výhodou této metody výroby je rozměrová přesnost výrobků díky nízké vlhkosti směsi, úspora energií při sušení, vysoký výkon a automatizace výroby. Nevýhodou může být vysoká náročnost a přesnost technického zařízení a nutnost výměny forem z důvodu jejich

opotřebení. Ve výrobě žárovzdorných výrobků se lisování z granulátu využívá nejčastěji, a to z důvodu vysoké rozměrové přesnosti a nízké pórovitosti v důsledku nižší vlhkosti a lisovacího tlaku. Při výrobě žárovzdorných výrobků se také využívá metody dusání, což je mžikové lisování ve velmi krátkém čase (0,01 s), které může být doplněno vibrováním [18].

## **1.7 Mikrostruktura keramického střepu**

Mikrostruktura je skladebné uspořádání jednotlivých zrn (krystalů) a pórů současně s jejich vzájemným rozložením, množstvím, tvarem a velikostí. V keramické technologii je důležité pro vznik keramického střepu splnit určité předpoklady, kterými jsou vhodné mineralogické a chemické složení surovinových směsí, vhodná velikost částic, dostatečná hutnost výsušků a optimální pálicí křivka, tedy teplota, doba, nárůst a prostředí při výpalu [18; 38].

Vznik mikrostruktury a její vliv na výsledné vlastnosti vypálených střepů lze přiblížit tzv. silikátovým konceptem vytvořeným prof. Lachem [38]. Do vzniku mikrostruktury vstupují parametry, kterými jsou vnitřní parametry dané materiálem, tedy jeho chemické složení, mineralogické složení, množství vody apod. a na druhé straně jsou to vnější fyzikálně–mechanické proměnné, tedy zrnitost, hutnost a homogenita materiálu. Všechny tyto parametry udávají výslednou tvorbu mikrostruktury, mají tedy přímý vliv na hlavní znaky mikrostruktury [38].

Hlavními znaky mikrostruktury jsou fázové a zrnitostní složení a pórovitost, tedy velikost, tvar, orientace a distribuce jednotlivých pórů. Tyto hlavní znaky se nachází jak ve výsušku, tak následně působením vnějších fyzikálně–chemických parametrů (teplota, tlak a prostředí) i ve vypáleném střepu [18; 38].

V korelaci s mikrostrukturou materiálů, podílu různých fází, pórovitostí a vazby mezi jednotlivými zrny jsou jejich fyzikálně–mechanické parametry, kterými jsou např. pevnost, vodivost či tepelná roztažnost a jejich fyzikálně–chemické parametry, jimiž jsou např. chemická odolnost či žárovzdornost. Jakákoliv změna těchto parametrů se projeví na výsledných vlastnostech materiálu [2; 38].

Dle fázového a zrnitostního složení lze materiály rozdělit na krystalické, kdy jednotlivá zrna materiálu vznikla krystalizačním pochodem a hypokrystalické, kdy se mimo krystalických zrn v materiálu nachází i amorfni nevykrystalizovaná zrna. V případě, že se materiál skládá jak z krystalické fáze, tak z amorfni skelné fáze, lze jej označit jako hemikrystalický.

V případě, že se ve struktuře nachází velká zrna v jemnozrnném pojivu či skelné fázi (matrixu), lze ji označit jako porfyrickou [2; 38].

Podle pórovitosti lze mikrostrukturu rozdělit na kompaktní (zcela slinutou), která je složena pouze z pevné fáze se zdánlivou pórovitostí (ZP) do 0,3 %, jako slinutou při ZP v intervalu 0,3–2,0 %, velmi hutnou při ZP v intervalu 2–10 %, hutnou při ZP v intervalu 10–20 % a pórovitou při ZP v intervalu 20–45 % [2; 38].

Hlavní znaky mikrostruktury lze stanovit různými metodami, které se dají rozdělit na statické a dynamické. Mezi statické metody lze zařadit rentgenovou difrakční analýzu, vysokotlakou rtuťovou porozimetrii, optickou a elektronovou mikroskopii či stanovení fyzikálních vlastností (pórovitost, nasákavost, měrná hmotnost aj.). Mezi dynamické metody lze zařadit termické analýzy – termogravimetrie, diferenční termická analýza, diferenční skenovací kalorimetrie (TG, DTA, DSC) či dilatačně–kontrakční termickou analýzu (DKTA) [2; 38].

## **1.8 Rešerše zahraniční literatury**

První zmínky o výhodách žárovzdorné forsteritové keramiky a vstupních surovinách pro její výrobu pocházejí již z roku 1925 a byly v zahraniční literatuře publikovány V. M. Goldschmidtem [15], který společně s R. Knudsenem zkoumali využitelnost forsteritu jako žárovzdorného materiálu. Bylo zjištěno, že směsí mastku, olivínu či serpentinu společně s oxidem hořečnatým dochází při výpalu k tvorbě forsteritu již při teplotě nižší, než teplota tavení surovin a výsledná keramika měla výborné vlastnosti.

Od 30. let 20. století byl výzkum žárovzdorné forsteritové keramiky směřován k její aplikaci jako žárovzdorných tvarovek pro vyzdívku různých pecí převážně v cementářském, vápenickém a metalurgickém průmyslu. V průběhu let byla forsteritová keramika nadále testována a došlo také k pokroku ve zlepšení finálních vlastností [15].

V Tab. 2 se nachází porovnání chemického složení pro výrobu žárovzdorných forsteritových tvarovek, které se vyráběly v letech 1940–1980 v Evropě a pod čarou pro porovnání chemické složení forsteritové tvarovky vyráběné v současnosti na Slovensku.

**Tab. 2:** Chemické složení v hm. % surovinových směsí pro výrobu žárovzdorných forsteritových tvarovek

| Surovinová směs                       | MgO  | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | ZŽ*  |
|---------------------------------------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------|
| Olivinit                              | 47,0 | 38,4             | 12,9                           | 0,7                            | 1,0 | 0,0  |
| 85 % olivinit + 15 % slinutý magnezit | 50,2 | 33,2             | 13,3                           | 1,4                            | 1,4 | 0,5  |
| 88 % dunit + 12 % kaustický magnezit  | 52,6 | 37,6             | 7,8                            | 1,6                            | 0,2 | 0,2  |
| 70 % serpentinit + 30 % magnezit      | 59,3 | 31,9             | 6,7                            | 1,4                            | 0,6 | 0,1  |
| Pálený mastkový magnezit              | 38,6 | 33,8             | 3,7                            | 1,6                            | 0,3 | 22,0 |
| 80 % olivín + 20 % pálený magnezit    | 57,6 | 33,2             | 7,5                            | 0,5                            | 1,1 | 0,1  |

\* ztráta žíháním

V Tab. 3 se nachází základní vlastnosti průmyslově vyráběných žárovzdorných forsteritových tvarovek v letech 1940–1980 v Evropě, pod čarou pro porovnání vlastnosti v současnosti vyráběné forsteritové tvarovky. Mezi tyto základní parametry patří délkové smrštění (DS), objemová hmotnost (OH), pórovitost (PV), pevnost v tlaku ( $\sigma$ ), žárovzdornost (ŽV), únosnost v žáru (ÚŽ) a odolnost proti změnám teplot (OZT).

**Tab. 3:** Základní vlastnosti průmyslově vyráběných žárovzdorných forsteritových tvarovek

| Surovinová směs                       | DS [%] | OH [kg·m <sup>-3</sup> ] | PV [%] | $\sigma$ [MPa] | ŽV [°C] | ÚŽ [°C] | OZT [cykly] |
|---------------------------------------|--------|--------------------------|--------|----------------|---------|---------|-------------|
| Olivinit                              | 1,4    | 2600                     | 22,5   | 30-40          | 1790    | 1590    | 3           |
| 85 % olivinit + 15 % slinutý magnezit | 1,8    | 2000                     | 16-22  | 25-65          | 1790    | 1680    | 6           |
| 88 % dunit + 12 % kaustický magnezit  | 0,9    | 2500                     | 19     | 35-45          | 1840    | 1660    | 7           |
| 70 % serpentinit + 30 % magnezit      | 0,4    | 2450                     | 25-26  | 50-60          | 1850    | 1620    | 7           |
| Pálený mastkový magnezit              | 1,4    | 2850                     | 39,0   | 15-25          | 1830    | 1500    | 3           |
| 80 % olivín + 20 % pálený magnezit    | 0,8    | 2700                     | 14-24  | 20-50          | 1800    | 1650    | 8           |

V současné době se forsteritová keramika vyrábí především z masku a kalcinovaného magnezitu (magnézie), případně z olivínu či serpentinitu s přidávkem kalcinovaného magnezitu pro korekci obsahu MgO. Tyto surovinové směsi se poté nejčastěji tvarují buď pístovým lisováním za pomoci hydraulického lisu nebo horkým litím pod tlakem. Přidávkem plastické složky lze forsteritovou keramiku taktéž tvarovat z plastického těsta na vakuovém šnekovém lisu. Při použití masku jako vstupní suroviny se pak forsteritová keramika vypaluje při teplotách 1200–1400 °C, při použití magnézie a olivínu či serpentinitu je teplota výpalu vyšší v intervalu 1300–1600 °C [2; 4].

### 1.8.1 Využití forsteritu v praxi

V praxi byly forsteritové žárovzdorné výrobky testovány pro použití v kalcinačním a slinovacím pásmu cementářských rotačních pecí a vyzdívce metalurgických martinských pecí. V minulosti bylo totiž zjištěno, že slínek při teplotě 1450-1550 °C s forsteritem či roztaveným železem prakticky nereaguje [2; 3; 4; 15].

Výrobky z forsteritové keramiky lze taktéž využít v pecích pro výrobu a zpracování barevných kovů jako je měď, hliník, zinek či cín. Díky vysoké žárovzdornosti (až 1850 °C) a únosnosti v žáru (nad 1650 °C) lze forsteritové výrobky používat pro vyšší teploty než nejvíce používané hlinitokřemičité žárovzdorné výrobky na bázi šamotu. Toto má za následek zintenzivnění provozu pecí díky možnosti využití vyšší teploty výpalu při současném snížení doby výpalu [2; 3; 4]. Typické chemické a mineralogické složení průmyslově vyráběné forsteritové tvarovky se nachází v Tab. 4.

**Tab. 4:** Chemické a mineralogické složení typické průmyslově vyráběné forsteritové tvarovky

| Chemické složení [%] |                  |                                |                                |     |                                | Mineralogické složení |  |
|----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----------------------|--|
| MgO                  | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO                   | Forsterit, Mg-Al spinel, Mg-Fe spinel, periklas, magnesioferit |
| 54,5                 | 34,7             | 8,1                            | 1,0                            | 0,8 | 0,7                            | 0,2                   |  |

Díky poměrně vysokému koeficientu teplotní roztažnosti forsteritu, jenž se se zvyšující teplotou velice podobá koeficientu kovů našel své využití forsterit i v elektrotechnickém průmyslu jako materiál pro výrobu rezistorů díky možnosti kompozitního spojení keramiky s kovem [2; 39]. Speciálního využití našel forsterit i při výrobě článků s tuhými oxidy – solid oxide fuel cells (SOFC), u kterých se forsterit využívá jako porézní podpora pro elektrodu palivového článku [40; 41].

Součinitel tepelné vodivosti u pórovité forsteritové keramiky se zvyšující se teplotou klesá, tím pádem je forsterit velmi dobrým izolantem pro použití ve vysokých teplotách pro různé typy pecí v průmyslu a díky této vlastnosti vznikly také studie zabývající se výrobou forsteritových nanovláken pro výrobu tepelného izolantu [25; 39; 42–51].

V současné době také probíhají četné in vitro studie pro využití forsteritu jako biomateriálu v biomedicíně pro náhradu hydroxyapatitu, který je hlavní složkou kostí a zubů a syntetický hydroxyapatit se využívá při ortopedických náhradách kostí a kloubů. Forsterit totiž vykazuje velmi dobrou kompatibilitu s živou tkání a syntézou nanokrystalické struktury má

také vysokou lomovou houževnatost v oblasti biokeramických materiálů [21; 23; 24; 26; 32; 34; 52–54].

Forsterit lze také využít v optickém a optoelektronickém průmyslu také díky svým dobrým optickým a vysokým mechanickým vlastnostem pro optická zařízení, kde působí jako médium pro lasery s infračerveným zářením [55–59].

Vzhledem k současnému trendu snižování emisí a snahu o ekologičnost, udržitelný rozvoj a snížení emisí oxidu uhličitého vznikly i studie o využití forsteritu pro sekvestraci a ukládání oxidu uhličitého do struktury hydromagnezitu [16; 60–62].

## **1.9 Současný stav řešené problematiky**

V současné době se vyrábí celá škála různých tvarových žárovzdorných výrobků jako jsou dinasové, šamotové, vysocehlinité, korundové, forsteritové, zirkoničité, chromité, chrommagnezitové, spinelové, magnezitové, dolomitové, silicium-karbidové (SiC) a grafitové. Jejich roční výroba po celém světě je v intervalu 40–50 milionů tun, v ČR je tato hodnota zhruba 160 000 tun a na Slovensku 250 000 tun. Světová spotřeba žárovzdorných materiálů převažuje v metalurgickém průmyslu (65 %) následovaná průmyslem výroby cementu a vápna (14 %), výrobou neželezných kovů (5 %), sklářským průmyslem (4 %) a zbytek je využíván keramickým a chemickým průmyslem, v energetice, spalovnách a ostatních. V důsledku opotřebení je měrná spotřeba tvarových žárovzdorných materiálů přibližně 8–10 kg pro výrobu 1 tuny oceli, 4 kg pro výrobu 1 tuny skla a 0,8–1,0 kg pro výrobu 1 tuny cementu [63].

Dle použití pro majoritní část průmyslové výroby, tedy metalurgický průmysl pro zpracování železa, oceli a barevných kovů a taktéž průmysl výroby cementu a vápna mají význam především materiály schopné odolávat korozi vůči zásaditým látkám (struska, cement, vápno). Materiály používanými v metalurgickém průmyslu jsou především grafitové, vysocehlinité, korundové, SiC, šamotové a magnezitové, v průmyslu výroby cementu a vápna pak šamotové, vysocehlinité, SiC a ve slinovacím pásnu především zásadité (magnezitové, magnezio-spinelové, magnezio-chromité a forsteritové) [2; 4; 63].

Vzhledem k tématu této disertační práce lze s forsteritovými žárovzdorninami porovnávat pouze materiály obsahující převahu oxidu hořečnatého (MgO), tedy zásadité výrobky magnezitové, magnezio-spinelové a magnezio-chromité.

Výhodou magnezitových výrobků je jejich vysoká žárovzdornost přes 2000 °C, vysoká odolnost vůči zásaditým látkám a únosnost v žáru mezi 1500–1650 °C [2; 4]. Nevýhodou magnezitových výrobků je, že pro jejich výrobu je zapotřebí kalcinovat přírodně těžený magnezit ( $\text{MgCO}_3$ ), který je rozkládá na oxid hořečnatý ( $\text{MgO}$ ) a oxid uhličitý ( $\text{CO}_2$ ) při teplotě nad 650 °C. Tímto rozkladem se z 1 tuny magnezitu uvolní 522 kg  $\text{CO}_2$  do ovzduší, což bude mít do budoucna v rámci snižování emisí  $\text{CO}_2$  značný vliv. Světová těžba magnezitu v roce 2020 činila 26 mil. tun, přičemž převážná část je následně kalcinována [64]. Z důvodu vysoké teploty tavení čistého  $\text{MgO}$  (2800 °C) může být další nevýhodou magnezitových výrobků jejich poměrně vyšší teplota výpalu 1550–1750 °C [2; 4].

V současnosti se v pálícím a přechodovém pásmu rotačních pecí používají magnezio-spinelové výrobky dvou druhů s obsahem 6–10 % spinelu a 20 % spinelu. Vyššího množství spinelu ve struktuře se využívá kvůli zvýšení odolnosti proti náhlým změnám teplot. Magnezio-spinelové výrobky obsahují poměr  $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3$  přibližně 70:30 a rovněž vynikají vysokou žárovzdorností 1800–1900 °C a únosností v žáru 1600–1800 °C. Nevýhodou těchto výrobků může být opět vyšší teplota výpalu 1650–1700 °C, u elektrotavených výrobků 1850–2000 °C [2; 4].

Magnezio-chromité výrobky se používají především v cementářském průmyslu, vynikají vysokou korozní odolností vůči struskám, žárovzdorností 1750–1900 °C a únosností v žáru 1500–1650 °C. Nevýhodou magnezio-chromitých výrobků je vznik a uvolňování toxických šestimocných alkalických chromanů působením alkálií při výpalu, z tohoto důvodu se tyto výrobky v současnosti přestávají využívat [63; 65; 66; 67].

Pro porovnání je žárovzdornost tvarových forsteritové výrobků 1790–1850 °C, únosnost v žáru 1550–1670 °C a teplota výpalu se pohybuje mezi 1300–1400 °C při použití mastku a 1500–1650 °C při použití olivínů, serpentínů a magnézie. Pro výrobu je potřeba menší množství kalcinovaného magnezitu, a to 35–50 % při použití mastku, 7–24 % při použití serpentinu a 7–16 % při použití olivínu [2; 4]. Využití forsteritu jako vyzdívky v rotačních pecích má tu výhodu, že je koexistenční se slínkovými minerály, tedy s nimi chemicky nereaguje. Forsterit ( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ) je totiž analogický k hlavní složce slínku, tedy dikalciumsilikátu – belitu ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) [63].

### 1.9.1 Aktuální výzkum a vývoj v oblasti forsteritové keramiky

V současné době je výzkum a vývoj v oblasti forsteritové keramiky zaměřen převážně na hledání možností využití vhodných druhotných a odpadních surovin jako částečnou či úplnou náhradu primárních surovin vzhledem k jejich rostoucí ceně z důvodu zvyšování nákladu na těžbu a energie.

T. W. Cheng, et al. [68] zkoumali syntetizovat forsterit využitím nevyužitelných podsítných zbytků při těžbě serpentinu s přidavkem 10–25 % MgO, MgCO<sub>3</sub> nebo Mg(OH)<sub>2</sub>. Surovinové směsi byly pomlety v kulovém mlýně po dobu 30 min a poté lisovány do pelet o průměru 10 mm. Výpal probíhal při teplotách od 780–1500 °C s teplotním nárůstem 10 °C/min a izotermickou výdrží 30 min. Bylo zjištěno, že k dostatečné tvorbě forsteritu je potřeba výpal na 1300–1500 °C a s přidavkem MgCO<sub>3</sub> nebo Mg(OH)<sub>2</sub> forsterit lépe krystalizuje z důvodu rozkladu těchto surovin při nižší teplotě než MgO. S. Nemat, et al. [69] se zabývali podobným problémem, a to zkoumáním možností využití odpadního serpentinu separovaného při těžbě magnezitu a chromitu. Přičemž forsterit byl úspěšně syntetizován při teplotě 1650 °C.

S. K. S. Hossain, et al. [48], L. Mathur, et al. [70] a M. Chakrabarti, et al. [71] zkoumali možnost syntézy forsteritu využitím popílku vzniklého spalováním biomasy rýžových slupek, který má vysoký obsah amorfního SiO<sub>2</sub>. Díky tomuto obsahu amorfního oxidu křemičitého vznikal forsterit již při teplotách 1200–1250 °C, při využití mechanické aktivace po dobu 10 h vznikal již od 700 °C, avšak k tvorbě dostatečného množství docházelo až při teplotě 1000 °C.

L. Zeng, et al. [72] se zabývali zkoumáním možnosti využití popílku a asbestové hlušiny pro výrobu sklokeramiky, přičemž popílek je bohatý na aluminosilikáty a asbestová hlušina je bohatá na MgO a SiO<sub>2</sub>. Bylo zjištěno, že výpalem surovinových směsí vzniká porézní sklokeramická struktura obdobná pěnovému sklu.

L. Chen, et al. [27] zkoumali využití hydromagnezitu a mikrosiliky pro syntézu forsteritu při nízkých teplotách výpalu. Vzhledem k využití hydromagnezitu, který má destičkovitou strukturu a při výpalu rozpadá na velmi jemné částice o velkém měrném povrchu společně s mikrosilikou, která má rovněž velký měrný povrch, dochází již při výpalu na 1100 °C k tvorbě vysoce čistého nanokrystalického forsteritu. Podobným výzkumem se zabývali také H. E. H. Sadek, et al. [73], kteří zkoumali využití odpadní mikrosiliky společně

s kalcinovaným magnezitem a kukuřičným škrobem jako zdroje pro tvorbu pórů. Výpalem při 1400–1500 °C po dobu 2 h vznikla pórovitá forsteritová keramika s pórovitostí 45–80 % a pevností v tlaku 20–38 MPa, v závislosti na obsahu škrobu a vypalovací teplotě.

J. Li, et al. [74] zkoumali využití odpadní hlušiny z těžby železné rudy, které jsou bohaté na oxid křemičitý společně s kalcinovaným magnezitem pro tvorbu forsteritu. Mletím v planetovém mlýnu po dobu 4 h byly získány směsi se střední velikostí částic 0,2–1,0 μm. Následným výpalem při 1400–1500 °C byla syntetizována forsteritová keramika se žárovzdorností nad 1700 °C a únosností v žáru 1450 °C.

### **1.9.2 Současné náklady ve výrobě žárovzdorné keramiky**

Při výrobě žárovzdorné keramiky vstupují do celkových nákladů na výrobu nejen cena vstupních surovin, ale také především energie, která je potřebná pro sušení, ale hlavně samotný výpal žárovzdorné keramiky.

Z pohledu nejvyužívanějších surovin pro výrobu forsteritové keramiky mají význam především mastek, magnezit, kalcinovaný magnezit (magnézie), sklářské písky, olivín a serpentín. Cena mastku se pohybuje mezi 6 000–8 000 Kč/t, cena magnezitu mezi 1 800–2 600 Kč/t, cena magnézie mezi 6 500–10 000 Kč/t a cena sklářských písků mezi 1 100–2 000 Kč/t [64]. Cena olivínu se pohybuje mezi 800–4 000 Kč/t a cena serpentínu mezi 400–2 000 Kč/t [68].

Pro vysušení 1 tuny žárovzdorných výrobků je potřeba 300–350 MJ energie v komorových sušárnách a 500–1 500 MJ energie v tunelových sušárnách. Pro výpal 1 tuny žárovzdorných výrobků při teplotě 1400 °C je potřeba 4 500–6 600 MJ energie ve vozokomorových pecích a 4 500–8 000 MJ v tunelových pecích. Při zvýšení teploty výpalu na 1 600 °C vzroste spotřeba energie pro výpal 1 tuny žárovzdorných výrobků na 6 000–8 000 MJ u vozokomorových pecí a 6 000–10 000 MJ u tunelových pecí [75]. Pro porovnání ostatních procesů je při výrobě žárovzdorných tvarovek potřeba pro přípravu, třídění, vážení, dávkování, míchání a tvarování celkem potřeba zhruba 500–800 MJ na 1 tunu těchto výrobků [75].

Snížení spotřeby energie lze docílit vylepšením samotné konstrukce pecí a sušáren pro minimalizaci tepelných ztrát společně s rekuperací odpadního tepla z pecí, které lze využít k vytápění sušáren, případně modifikací surovinových směsí za účelem snížení teploty výpalu [75]. Z pohledu současného výzkumu by v praxi mohla být aplikována metoda

mechanické aktivace, jenž spočívá v jemném mletí vstupních surovin po určitou dobu, čímž započiná reakce mezi jednotlivými složkami směsi a tím následně dochází ke snížení potřebné teploty výpalu [27–31].

## **1.10 Vstupní suroviny pro výrobu forsteritu**

Suroviny pro výrobu forsteritu musí primárně obsahovat oxidy, jež jsou dány chemickým složením forsteritu, a to je  $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ . Vstupní suroviny tedy musí obsahovat převážně buď oxid hořečnatý, oxid křemičitý, nebo kombinaci obou. Mezi akcesorické oxidy, které jsou nevhodné pro výrobu forsteritové keramiky náleží tavící oxidy jako oxidy železa ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a alkálie oxid sodný ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) a oxid draselný ( $\text{K}_2\text{O}$ ). Dalším akcesorickým oxidem, který je nevhodný pro výrobu forsteritové keramiky je oxid vápenatý, který se už i v malém množství chová jako eutektické tavivo – vytváří sloučeniny, jenž mají nižší teplotu tavení, než jejich samotné složky [76; 77].

### **1.10.1 Suroviny obsahující oxid hořečnatý i oxid křemičitý**

Mezi suroviny obsahující jak oxid hořečnatý, tak i oxid křemičitý náleží olivín, olivinit, serpentín či mastek. V průmyslu se nejčastěji využívají olivíny, serpentiny a mastek, v závislosti na lokalitě a přístupu ke zdrojům surovin.

#### *1.10.1.1 Olivín*

Chemický vzorec olivínu je  $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+})_2[\text{SiO}_4]$ . Jedná se tedy o tuhý roztok forsteritu ( $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ) a fayalitu ( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ) s převahou hořečnaté složky a obsahem 75-95 % forsteritu a 5-25 % fayalitu [10].

Olivín se většinou nachází v bazických a ultrabazických vyvřelinách – gabro, čedič (bazalt), peridotit a dunit. Olivinit je název pro horninu obsahující převážně olivín s minoritním podílem pyroxenů a amfibolů. Olivín je nejhojněji zastoupeným minerálem v zemské kůře [78; 79; 80]. Největším producentem olivínu ve světě pro průmyslové využití je Norsko (až 50 % světové produkce) [10; 15; 16]. Olivín snadno podléhá zvětrávání a za přítomnosti vody a oxidu uhličitého se rozkládá na serpentín, magnetit, magnezit a oxid křemičitý. V Tab. 5 se nachází typické chemické složení olivínů těžených v Evropě [15; 16].

**Tab. 5:** Typické chemické složení olivínů v Evropě

| Chemické složení [%] | MgO   | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | NiO  | K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O | ZŽ*  |
|----------------------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|------|--------------------------------------|------|
| Norský olivín        | 50,42 | 41,90            | 6,09                           | 0,22                           | 0,00 | 0,37                           | 0,12 | 0,38 | 0,01                                 | 0,49 |
| Řecký olivín         | 41,96 | 47,75            | 7,77                           | 0,19                           | 0,75 | 0,24                           | 0,00 | 0,00 | 0,00                                 | 1,34 |
| Italský olivín       | 46,53 | 42,86            | 8,00                           | 0,27                           | 1,41 | 0,19                           | 0,00 | 0,00 | 0,00                                 | 0,74 |

\* ztráta žíháním

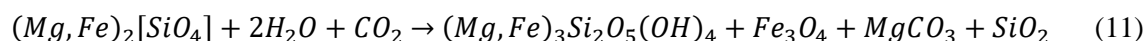
Z chemického složení olivínů je patrné, že se blíží ideálnímu složení forsteritu 57,3 % MgO + 42,7 % SiO<sub>2</sub>, pro syntézu forsteritové keramiky je tak potřeba již jen malé množství korekční suroviny s obsahem MgO. Výhodou využití olivínu jako vstupní suroviny je, že není potřeba žádná předúprava formou kalcinace či dehydratace a výsledné smrštění výrobku je také minimální. Vzhledem ke značným světovým zásobám olivínu a četným lomům v Evropě se olivín jeví jako ideální zdroj vstupní suroviny pro výrobu forsteritové keramiky.

#### 1.10.1.2 Serpentin

Chemický vzorec pro skupinu serpentinu je 3MgO·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, hořčnatý kationt bývá také částečně zastupován železnatým kationtem. Serpentin (hadec) je název pro metamorfovanou horninu obsahující převážně serpentin s minoritním obsahem magnetitu, pyroxenu a amfibolu. Skupina serpentinu je tvořena třemi minerály se stejným chemickým složením, patří mezi ně antigorit, lizardit a chrysotil a mezi sebou se liší krystalografickou soustavou [10].

Z hlediska využití serpentinu jako surovinového zdroje se v Evropě nacházejí jeho značná ložiska převážně v Itálii, Řecku, Norsku, Rusku a Polsku. V České republice se serpentin těží a zpracovává jako stavební a okrasné kamenivo v mnoha lokalitách například v okolí Mariánských Lázní, Kutné hory, Posázaví, Českého středohoří a Českomoravské vrchoviny.

V rovnici č. 11 se nachází rovnice přeměny olivínu na serpentin, magnetit, magnezit a křemen. Tato reakce je exotermní, uvolněno je velké množství energie a dochází při ní ke změně hustoty z 3300 kg·m<sup>-3</sup> na 2700 kg·m<sup>-3</sup> a současněmu zvětšení objemu až o 40 % [10].



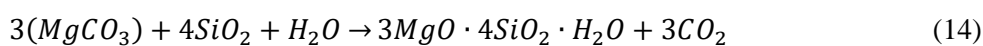
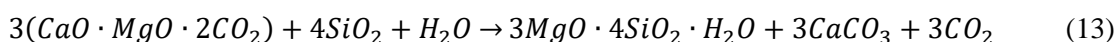
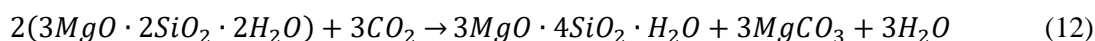
**Tab. 6:** Typické chemické složení serpentinu

| Chemické složení [%]      | MgO  | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO | NiO | ZŽ   |
|---------------------------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----|-----|------|
| Serpentin                 | 37,3 | 39,1             | 7,8                            | 0,8                            | 0,7 | 0,4                            | 0,1 | 0,2 | 13,6 |
| Dehydroxylovaný serpentin | 43,2 | 45,3             | 9,0                            | 0,9                            | 0,8 | 0,5                            | 0,1 | 0,2 | -    |

Serpentin je jako vstupní surovina pro výrobu forsteritové keramiky také vhodný, avšak serpentín má ztrátu žíháním okolo 13 % v důsledku dehydroxylace. Z pohledu chemického složení (Tab. 6) se složení serpentínu blíží ideálnímu složení forsteritu 57,3 % MgO + 42,7 % SiO<sub>2</sub>, pro syntézu forsteritové keramiky je tak potřeba již jen malé množství korekční suroviny s obsahem MgO.

### 1.10.1.3 Mastek

Chemický vzorek mastku je 3MgO·4SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, jedná se tedy o hydratovaný křemičitan hořečnatý a čistý mastek obsahuje 31,9 % oxidu hořečnatého, 63,4 % oxidu křemičitého a 4,7 % vody. Podle Mohsovy stupnice tvrdosti se jedná o jeden z nejměkčích minerálů s tvrdostí 1. V přírodě mastek vzniká většinou společně s magnezitem z ultrabazických hornin jako jsou serpentinity či olivinity v přítomnosti oxidu uhličitého a vody podle rovnice č. 12. Případně reakcí dolomitu či magnezitu s oxidem křemičitým a vodou podle rovnic č. 13 a 14 [10].



Pro využití mastku jako surovinového zdroje se vzhledem k poloze České republiky nejbližší ložiska mastku nacházejí na Slovensku, dále pak v Rakousku, Finsku, Francii či Itálii. Zásoby mastku na Slovensku jsou velice značné, a to zhruba 94 milionů tun v porovnání s celosvětovými zásobami okolo 600 milionů tun mastku. Největší světové zásoby mastku jsou v USA (140 mil. tun) a Indii (110 mil. tun), největšími producenty je pak Čína (1,3 mil t/rok) a Indie (900 tis. t/rok) [64]. V Tab. 7 se nachází typické chemické složení mastku ze Slovenska a Francie.

Tab. 7: Typické chemické složení mastků v Evropě

| Chemické složení [%] | MgO   | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O | ZŽ   |
|----------------------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|------------------------------------|------|
| Mastek Slovensko     | 31,54 | 59,13            | 0,74                           | 0,94                           | 0,87 | 0,05                           | 0,18                               | 6,55 |
| Mastek Francie       | 28,87 | 60,86            | 3,95                           | 0,26                           | 0,73 | 0,07                           | 0,15                               | 5,11 |

Pro výrobu forsteritové keramiky je mastek velice vhodný, a to v důsledku vysoké reaktivity a intenzivní tvorby forsteritu již při teplotách okolo 1200–1300 °C [2]. Ztráta žíháním mastku se pohybuje okolo 5-6 %, což je téměř zanedbatelné z pohledu výsledného smrštění

výrobků. Pro výrobu forsteritu je k jednomu molu mastku nutno přidat 5 molů zdroje obsahujícího oxid hořečnatý, reakce pak probíhá podle rovnic č. 8–10.

### 1.10.2 Suroviny obsahující oxid hořečnatý

Mezi suroviny vhodné pro výrobu forsteritové keramiky obsahující oxid hořečnatý patří magnezit, magnézie a brucit. Z pohledu chemického složení je magnezit uhličitan hořečnatý ( $MgCO_3$ ), magnézie je kalcinovaný magnezit, tedy oxid hořečnatý ( $MgO$ ) a brucit je hydroxid hořečnatý [ $Mg(OH)_2$ ].

#### 1.10.2.1 Magnezit

Chemický vzorec magnezitu je  $MgCO_3$ , jedná se tedy o uhličitan hořečnatý a čistý magnezit obsahuje 47,8 % oxidu hořečnatého a 52,2 % oxidu uhličitého. Magnezit však většinou obsahuje příměsi jiných oxidů, převážně  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  a jiné a tím se i liší svou kvalitou. Magnezitová ložiska se nacházejí převážně v horninách bohatých na hořčík jako jsou dolomitické a hadcové (serpentinové) [64].

Dle velikosti jednotlivých zrn lze magnezitová ložiska rozdělit na krystalická (<10 mm) a celistvá (0–0,01 mm). Vzhledem k poloze České republiky se nejbližší značná ložiska krystalického magnezitu nacházejí na západním Slovensku, dále pak také v Rakousku, Rusku a Číně. Nejbližší ložiska celistvého magnezitu se nacházejí v Řecku, Turecku a Srbsku. Slovensko má třetí největší zásoby magnezitu na světě (370 mil. tun) po Rusku (2,3 mld. tun) a Číně (1 mld. tun) [64]. V rovnici č. 15 se nachází rozklad magnezitu na oxid hořečnatý a oxid uhličitý, ke kterému dochází mezi od 250 °C s kompletním rozkladem při 500–600 °C.



V Tab. 8 se nachází typické chemické složení magnezitů těžených na Slovensku, v Řecku a v Turecku.

**Tab. 8:** Typické chemické složení magnezitů v Evropě

| Chemické složení [%] | MgO   | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | NiO  | ZŽ    |
|----------------------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|------|-------|
| Magnezit Slovensko   | 44,52 | 0,73             | 1,34                           | 0,50                           | 2,41 | 0,10                           | 0,10 | 0,00 | 50,30 |
| Magnezit Řecko       | 46,35 | 1,05             | 0,35                           | 0,03                           | 1,45 | 0,1                            | 0,31 | 0,76 | 49,60 |
| Magnezit Turecko     | 44,89 | 2,13             | 0,68                           | 0,19                           | 1,04 | 0,07                           | 0,04 | 0,06 | 50,90 |

Z hlediska využití magnezitu jako vstupní suroviny pro výrobu forsteritové keramiky je vhodný jednak jako korekční surovina při nedostatku  $MgO$ , tak jako surovina do směsi se

zdrojem oxidu křemičitého, a to díky své vysoké reaktivitě, kdy se forsterit tvoří již za nižších teplot než při použití MgO [2]. Nevýhodou využití surového magnezitu je jeho vysoká ztráta žíháním (50 %), se kterou je nutno počítat při smrštění tvarových výrobků, případně ho omezit použitím části kalcinovaného a části surového magnezitu.

### 1.10.2.2 Magnézie – oxid hořečnatý

Chemický vzorec magnézie je MgO, jedná se tedy o oxid hořečnatý. Magnézie se vyrábí kalcinací magnezitu, kdy z 1 tuny magnezitu lze teoreticky vyrobit 478 kg magnézie a uvolní se 522 kg CO<sub>2</sub> (rovnice č. 15) [64]. Počátek rozkladu magnezitu je již při 250 °C a kompletní dekompozice nastává do 500–600 °C.

V závislosti na teplotě kalcinace lze vyrobit dva odlišné typy magnézie, měkce pálená magnézie je kalcinována při nižší teplotě (500–600 °C) a je reaktivnější díky vyššímu měrnému povrchu 100–150 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Ostře pálená magnézie, která je kalcinována při teplotě 900–1200 °C je méně reaktivnější kvůli menšímu měrnému povrchu 20–40 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> [81]. Z hlediska reaktivity je pro syntézu forsteritu vhodnější měkce pálená magnézie, a to jednak jako korekční surovina, tak jako vstupní surovina pro výrobu forsteritové keramiky. V Tab. 9 se nachází typické chemické složení měkce a ostře pálené magnézie ze Slovenska.

Tab. 9: Typické chemické složení měkce a ostře pálené magnézie

| Chemické složení [%]  | MgO  | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O | ZŽ  |
|-----------------------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|------------------------------------|-----|
| Měkce pálená magnézie | 86,2 | 0,5              | 7,2                            | 0,7                            | 4,2 | 0,2                            | 0,1                                | 0,9 |
| Ostře pálený magnézie | 88,4 | 0,5              | 7,8                            | 0,5                            | 2,4 | 0,2                            | 0,1                                | 0,1 |

### 1.10.2.3 Brucit – hydroxid hořečnatý

Chemické složení brucitu je Mg(OH)<sub>2</sub>, jedná se tedy o hydroxid hořečnatý. Hydroxid hořečnatý se vyrábí z mořské vody, která obsahuje zhruba 0,13–0,17 % Mg<sup>2+</sup>, vzhledem k množství mořské vody na Zemi je tento zdroj téměř nevyčerpatelný. Za pomoci oxidu vápenatého (CaO) se hořečnaté ionty sráží na nerozpustný hydroxid hořečnatý [Mg(OH)<sub>2</sub>] podle rovnic č. 16 a 17, které se pak usazují a separují [82]. Z 600–800 m<sup>3</sup> mořské vody lze vyrobit zhruba 1 tunu hydroxidu hořečnatého.



Hydroxid hořečnatý vyrobený z mořské vody lze následně dehydratovat a získat tak oxid hořečnatý (magnézii). Vzhledem k obsahu rozpuštěných látek v mořské vodě pak tento oxid hořečnatý obsahuje nižší podíl nečistot, viz Tab. 10.

**Tab. 10:** Typické chemické složení dehydratovaného hydroxidu hořečnatého z mořské vody

| Chemické složení [%]             | MgO   | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | ZŽ   |
|----------------------------------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|-------------------|------|
| Hydroxid hořečnatý z mořské vody | 68,27 | 0,08             | 0,18                           | 0,06                           | 0,07 | 0,06                           | 0,08              | 31,2 |
| Dehydratovaná magnézie           | 99,15 | 0,12             | 0,26                           | 0,08                           | 0,09 | 0,08                           | 0,12              | 0,1  |

Hydroxid hořečnatý obsahuje v průměru 69 % MgO a 31 % H<sub>2</sub>O. Pro využití hydroxidu hořečnatého pro syntézu forsteritové keramiky jej bude nutné v rámci předúpravy surovin dehydratovat na MgO, aby se zamezilo vysoké ztrátě žiháním.

### 1.10.3 Suroviny obsahující oxid křemičitý

Mezi suroviny pro výrobu forsteritové keramiky obsahující primárně oxid křemičitý patří křemenný písek. Mezi další suroviny pro výrobu forsteritové keramiky, které obsahují primárně oxid křemičitý a jsou dostupné v České republice patří například kaolín, žárovzdorné jíly a lupek.

#### 1.10.3.1 Křemenný písek

Chemický vzorec křemenného písku je SiO<sub>2</sub>, jedná se tedy o oxid křemičitý, mineralogicky α-kremen. Křemenné písky většinou také obsahují příměsi oxidu železitého, oxidu vápenatého, oxidu hořečnatého a alkálií v různém množství v závislosti na čistotě ložiska dané lokality.

Česká republika je poměrně bohatá na křemenné písky, z nichž pro syntézu forsteritové keramiky mají význam pouze velice čisté písky, tzv. sklářské. V České republice se ložiska těchto parametrů soustředí do tří hlavních oblastí – Střeleč, Provodín a Adršpach. Celkové zásoby ložisek v ČR se odhadují na 255 milionů tun sklářského písku, z toho se ročně vytěží zhruba 700 tisíc tun. V Tab. 11 se nachází typické chemické složení sklářských písků těžných v ČR.

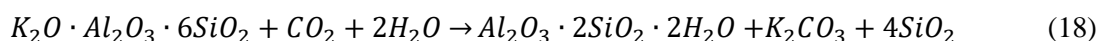
**Tab. 11:** Typické chemické složení sklářských písků z lokality Střeleč a Provodín

| Chemické složení [%]    | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO + MgO | Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O | ZŽ    |
|-------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-----------|--------------------------------------|-------|
| Sklářský písek Střeleč  | 98,5–99,7        | 0,006–0,04                     | 0,2–0,4                        | 0,03–0,13        | 0,03–0,1  | 0,05–0,1                             | 0–0,3 |
| Sklářský písek Provodín | 98,8–99,5        | 0,02–0,03                      | 0,2–0,4                        | 0,05–0,15        | 0,05–0,1  | 0,05–0,1                             | 0–0,5 |

Pro syntézu forsteritové keramiky je optimální využití sklářských písků o co nejmenší velikosti zrna, sklářské písky jsou tedy mikromleté o frakci 0-0,045 mm a střední velikosti zrna 6-16 µm, tato velikost má již dostatečnou reaktivitu pro tvorbu forsteritu. Pro syntézu reakcí v pevné fázi je tak za potřebí jen přidání 2 molů oxidu hořečnatého k 1 molu oxidu křemičitého (písku). Avšak aby reakce tvorby forsteritu proběhla, je nutné vypalovat při 1500–1650 °C [2].

### 1.10.3.2 Kaolín

Kaolín je reziduální hornina sedimentárního původu bílé barvy, která obsahuje převážně minerál kaolinit s minoritním podílem křemene, slíd či živců. Chemický vzorec kaolinitu je  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  a jedná se o dvouvrstvý jílový minerál. Kaolinit vzniká zvětráváním živcových hornin. V rovnici č. 18 se nachází chemická přeměna draselného živce zvětráváním, při kterém vzniká kaolinit, křemen a uhličitán draselný [10].



V České republice se nachází mnoho významných ložisek kaolínu, převážně na Karlovarsku, Plzeňsku, Podbořansku nebo Znojemsku. Zásoby ložisek kaolínu v ČR jsou masivní v množství 1,2 miliardy tun z celkových světových zásob odhadovaných na 14 miliard tun. Česká republika produkuje ročně přes 3 miliony tun kaolínu. V Tab. 12 se nachází typické chemické složení kaolínů těžných v ČR a metakaolinu, což je dehydroxylovaný kaolin.

**Tab. 12:** Typické chemické složení kaolínů těžných v České republice

| Chemické složení [%] | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO + MgO | Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O | ZŽ   |
|----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-----------|--------------------------------------|------|
| Kaolín Sedlec Ia     | 46,8             | 36,6                           | 0,85                           | 0,25             | 1,15      | 1,15                                 | 13,2 |
| Kaolín MK            | 50,4             | 34,5                           | 1,05                           | 0,35             | 0,75      | 1,45                                 | 11,5 |
| Metakaolin Mefisto   | 54,1             | 40,1                           | 1,10                           | 1,80             | 0,30      | 0,80                                 | 1,8  |

Pro syntézu forsteritové keramiky může být kaolín také vhodný, zejména při výrobě forsteritové keramiky z plastického těsta může přispět ke zvýšení plasticity. Kaolín má však ztrátu žíháním okolo 11-13 %, což může vést k negativnímu smrštění výrobků. Smrštění lze eliminovat předběžnou dehydroxylací kaolínu při teplotě 500–650 °C, čímž dojde k odstranění fyzikálně vázané vody a vzniká metakaolin.

Z pohledu chemického složení obsahuje kaolín 35-37 % oxidu hlinitého, který nevstupuje do syntézy forsteritu. Analýzou ternárního diagramu  $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  však lze odhalit možný vznik minerálů mullitu ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), cordieritu ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) nebo spinelu ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Mezi další akcesorické oxidy kaolínu patří oxidy železa a alkálie ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) jejichž obsah má značný vliv na žárovzdornost, která se u kaolínů pohybuje v rozmezí 1200–1800 °C. Pro syntézu žárovzdorné keramiky tak mají význam pouze velice čisté kaolíny s minimálním obsahem oxidů železa a alkálií.

### 1.10.3.3 Žárovzdorné jíly

Jíly jsou nezapevněné horniny sedimentárního nebo reziduálního původu, jenž jsou složeny z více než 50 % zrn o velikosti menší než 0,002 mm a zároveň obsahují majoritní podíl jílových minerálů, zejména kaolinitu, illitu a montmorillonitu. Jíly většinou také obsahují různé příměsi minerálů jako jsou křemen, slídy, karbonáty, oxidy železa apod. Podle obsahu těchto akcesorických minerálů mají jíly i různé zabarvení [83].

Z pohledu chemického složení obsahují jíly převážně  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}$ , v menším množství pak  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  a alkálie  $\text{K}_2\text{O}$  a  $\text{Na}_2\text{O}$ . Žárovzdorné jíly mají žárovzdornost minimálně 1580 °C a je u nich sledován především obsah tavících oxidů, jimiž jsou oxidy železa a alkálie. V České republice se nacházejí značná ložiska žárovzdorných jílu, z nichž největší význam mají lokality v okolí Prahy, Moravské křídly, Jihočeské pánve, Plzeňska a Chebské a Sokolovské pánve. Celkové zásoby jílu v ČR jsou 910 mil. tun a z toho se ročně vytěží zhruba 450 tis. tun [64]. V Tab. 13 se nachází typické chemické složení žárovzdorných jílu těžených v ČR.

**Tab. 13:** Typické chemické složení žárovzdorných jílu

| Chemické složení [%] | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{CaO} + \text{MgO}$ | $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ | ZŽ    |
|----------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|----------------|---------------------------|--|-------|
| Žárovzdorný jíl B1   | 48,79          | 33,84                   | 2,66                    | 0,83           | 0,64                      | 1,99                                       | 11,25 |
| Žárovzdorný jíl FIA  | 45,78          | 37,34                   | 2,27                    | 1,18           | 0,29                      | 0,72                                       | 12,42 |

Pro syntézu forsteritové keramiky mají význam především vysoce žárovzdorné jíly s žárovzdorností nad 1700 °C a současně nízkým obsahem oxidů železa a alkálií. Žárovzdorné jíly mají ztrátu žíháním mezi 10–12 %, což může mít negativní vliv na výsledné smrštění výrobků, ale lze je dehydroxylovat při teplotě 500–600 °C, čímž se odstraní fyzikálně vázaná voda z jílových minerálů. Žárovzdorné jíly však obsahují také 30–35 %

oxidu hlinitého, který nevstupuje do reakce tvorby forsteritu, obdobně jako u kaolínu lze tedy očekávat vznik mullitu, cordieritu či spinelu.

#### 1.10.3.4 Lupek

Lupek je zpevněná hornina sedimentárního původu, která vznikla usazením vrstev jílovce. Od jílu se liší tím, že je zpevněný, tvoří vrstvy a lupeny, které lze snadno oddělit v pravidelných tvarech. Jílovec je předupravován výpalem v rotační peci při 1300–1400 °C a vzniká tak pálený lupek, což je vstupní surovina pro výrobu šamotu. Lupek je tvořen především oxidy SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, v menší míře pak Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O a Na<sub>2</sub>O. Mineralogicky je jílovec složen převážně z kaolinitu s příměsí křemene, slíd a jiných minerálů v závislosti na lokalitě. Opět je hlavně sledován obsah Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a alkálií, které mají vliv na žárovzdornost, jenž se pohybuje od 1650–1750 °C [2].

Česká republika má značné zásoby jílovců, ze kterých dále produkuje lupek. Mezi hlavní lokality patří oblast Kladensko-Rakovnická a oblast Moravské a východočeské křídly s ložiskem Březinka. Celkové zásoby jílovce v ČR se pohybují mezi 40–140 mil. tun [64]. V Tab. 14 se nachází typické chemické složení lupků vyráběných v ČR.

Tab. 14: Typické chemické složení lupků

| Chemické složení [%] | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | ZŽ   |
|----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|-------------------|------------------|------|
| Lupek A111           | 53,95            | 41,73                          | 1,25                           | 1,54             | 0,13 | 0,18 | 0,05              | 0,75             | 0,07 |
| Lupek B242           | 54,68            | 40,20                          | 2,15                           | 1,32             | 0,35 | 0,24 | 0,06              | 0,72             | 0,15 |
| Lupek C312           | 55,80            | 38,50                          | 1,25                           | 1,50             | 0,10 | 0,05 | 0,15              | 0,90             | 0,15 |

Mineralogické složení páleného lupku je primárně tvořeno mullitem, cristobalitem a křemenem. Pro výrobu forsteritové keramiky mají význam opět pouze lupky s vysokou žárovzdorností a nízkým obsahem oxidů železa a alkálií. Vzhledem k majoritnímu obsahu mullitu v lupku by však tato žárovzdorná keramika obsahovala forsterit–mullitovou fázi.

#### 1.10.4 Druhotné a odpadní suroviny

Pro syntézu forsteritové keramiky lze teoreticky také využít vhodné a dostupné druhotné či odpadní suroviny, které obsahují oxid hořečnatý či oxid křemičitý. Výhodou využití druhotných či odpadních surovin je jejich nízká či nulová pořizovací cena a také pozitivní vliv na životní prostředí a udržitelný rozvoj.

#### 1.10.4.1 Elektrárenský popílek

Elektrárenské popílky jsou vedlejší energetické produkty a vznikají spalováním tuhých paliv v tepelných elektrárnách. Podle typu spalování se popílky rozdělují na vysokoteplotní a fluidní. Vysokoteplotní popílky vznikají spalováním tuhých paliv (převážně uhlí) při teplotě 1200–1400 °C, fluidní popílky vznikají fluidním spalováním uhlí společně s vápencem (desulfatace kouřových plynů) při teplotě 750–850 °C [84].

Vzhledem k odlišné teplotě a surovin vstupujících do spalování se od sebe popílky liší jak chemickým složením, tak mineralogickým složením a morfologií. Vysokoteplotní popílek obsahuje primárně oxid křemičitý a hlinitý, na rozdíl od fluidního, který obsahuje také značné množství oxidu vápenatého a oxid siřičitý. Mineralogicky je vysokoteplotní popílek složen z mullitu, křemene, cristobalitu a značného množství amorfní skelné fáze. Fluidní popílek je složen z křemene, anhydritu, kalcitu, sádrovce a volného oxidu vápenatého. Morfologicky je vysokoteplotní popílek tvořen částicemi kulovitěho tvaru a fluidní popílek je tvořen částicemi nepravidelného tvaru [84].

Roční produkce elektrárenských popílků v České republice je poměrně velká v množství zhruba 10–11 mil. tun, z toho 8 mil. tun připadá na popílek vysokoteplotní a 2–3 mil. tun na popílek fluidní [85].

Tab. 15: Průměrné chemické složení elektrárenských popílků v ČR

| Chemické složení [%]   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO   | MgO | Na <sub>2</sub> O<br>+ K <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | ZŽ   |
|------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|-----|---|-----------------|------|
| Vysokoteplotní popílek | 52–58            | 27–30                          | 5–10                           | 1,5–2,5          | 2–3   | 1–2 | 1,5–2,5                                 | 0,1–0,6         | 1–6  |
| Fluidní popílek        | 32–42            | 16–26                          | 5–8                            | 1–5              | 19–26 | 1–4 | 0,6–2                                   | 2,5–6           | 3–10 |

Pro výrobu forsteritové keramiky má význam především popílek z vysokoteplotního spalování, a to díky obsahu 52-58 % oxidu křemičitého. Důležité bude také množství tavících oxidů – oxidu železitého a alkálií, a to v důsledku vlivu na žárovzdornost výsledné surovinové směsi. Vzhledem k nižšímu obsahu oxidu křemičitého a vysokému obsahu oxidu vápenatého není popílek z fluidního spalování pro výrobu forsteritové keramiky vhodný. Vyšší obsah oxidu vápenatého by v surovinové směsi působil jako eutektické tavivo a vedl by k tvorbě nízkotavitelných minerálů na úkor tvorby forsteritu.

## 2 CÍL PRÁCE

Hlavním cílem této disertační práce je syntéza multifázové forsterit–spinelové keramiky s vylepšenými vlastnostmi v porovnání s běžnou forsteritovou keramikou z pohledu jejich technologie výroby, fázového složení, mikrostruktury, fyzikálně–mechanických a žárovzdorných vlastností. Hlavního cíle disertační práce bylo dosaženo pomocí čtyř na sebe navazujících etap řešení disertační práce.

První etapa se zabývala výběrem a charakterizací vhodných vstupních surovin z vybraných vysoce čistých surovin pro ověření vlastností čisté forsteritové keramiky a rovněž průmyslově využívaných surovin. V rámci této etapy byla rovněž provedena analýza možného využití odpadních či druhotných surovin pro výrobu forsteritové keramiky. Z vybraných vstupních surovin byly navrženy základní směsi, u kterých bylo po výpalu stanoveno fázové složení, mikrostruktura a fyzikálně–mechanické a žárovzdorné parametry.

Druhá etapa byla zaměřena na sledování vlivu různých technologií vytváření a vypalovacích teplot na výsledné vlastnosti vybraných surovinových směsí. V rámci etapy bylo provedeno porovnání vytváření litím ze suspenze, formováním z plastického těsta a lisováním z granulátu s následným výběrem optimálního způsobu vytváření pro laboratorní testování. Vliv teploty výpalu byl stanoven pomocí DKTA analýzy s následným testováním fázového složení, fyzikálně–mechanických a žárovzdorných vlastností vypálených střepeň.

Třetí etapa se zabývala sledováním vlivu akcesorických oxidů v optimalizovaných směsích z předchozí etapy. Pomocí stanovení jejich obsahu a porovnáním výsledných vlastností vypálených střepeň z pohledu fázového složení, mikrostruktury, fyzikálně–mechanických a žárovzdorných vlastností bylo provedeno zhodnocení jejich vlivu a byly stanoveny jejich limitní hodnoty v navržených surovinových směsích.

Čtvrtá etapa byla zaměřena na testování multifázové forsterit–spinelové keramiky s vylepšenými vlastnostmi oproti běžné forsteritové keramice. V rámci této etapy byly provedeny termické analýzy na vybraných optimalizovaných směsích s následným porovnáním jejich fázového složení, mikrostruktury, fyzikálně–mechanických a žárovzdorných vlastností. Druhá polovina této etapy byla zaměřena na ověření aplikovatelnosti navržených směsí v průmyslu pomocí testování korozní odolnosti vůči železu, cementářskému slínku, hliníku a mědi. V závěru této etapy byla provedena finální selekce surovinových směsí dle všech výsledných vlastností.

### **3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

Experimentální část disertační práce je v úvodu věnována metodice prováděných experimentů a následně je vzhledem k přehlednosti rozdělena do čtyř na sebe navazujících etap řešení. Věcný obsah jednotlivých etap v rámci experimentální části disertační práce je podrobně rozepsán v následujících kapitolách 3.2–3.5.

#### **3.1 Metodika prováděných experimentů**

Následující soubor navržených a prováděných experimentů je proveden v souladu s příslušnými českými normami vzhledem ke konkrétnímu postupu zkoušek, potřebnými pomůckami, měřicímu zařízení a vyhodnocení výsledků. Konkrétní experimenty byly provedeny buď na vstupních surovinách, nebo na vypálených zkušebních tělesech z navržených surovinových směsí.

##### **3.1.1 Analýza fázového složení a mikrostruktury**

Analýza fázového složení byla provedena pomocí rentgenové difrakční analýzy jednak na vzorcích vstupních surovin za účelem stanovení mineralogického složení těchto vstupních surovin, tak i na vypálených zkušebních tělesech za účelem ověření vzniku forsteritu a jiných minerálů.

Analogicky byla rovněž zkoumána morfologie a mikrostruktura vstupních surovin i vypálených zkušebních vzorků za účelem zjištění vzhledu a tvaru zrn a pórů a identifikaci minerálů za pomoci znalostí krystalografických soustav a prvkové sondy.

###### *3.1.1.1 Rentgenová difrakční analýza*

Rentgenová difrakční analýza je analýza pro stanovení mineralogického složení konkrétního materiálu. Tato analýza je kvalitativní, lze tedy zjistit pouze jaké minerály se ve vzorku nacházejí, ale ne jejich přesný poměr. Přesný poměr nalezených minerálů ve vzorku lze zjistit přidáním přesného množství interního standardu (např. fluorit) a následně se za pomoci Rietveldovy metody stanoví kvantitativní fázové složení.

Rentgenová (RTG) difrakční analýza pracuje na principu difrakce rentgenových paprsků na krystalické mřížce. Zařízení (difraktograf; Obr. 10) je složeno ze zdroje monochromatického RTG záření, goniometru a detektoru odražených paprsků. Difrakci paprsků při určitém úhlu popisuje Braggova rovnice č. 19 [86]:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (19)$$

$d$  [Å] ... mezimřížková vzdálenost  
 $\theta$  [°] ... difrakční úhel  
 $n$  [-] ... celé číslo, násobek vlnové délky  
 $\lambda$  [Å] ... vlnová délka RTG záření

Příprava vzorků probíhá jejich rozemletím na zrna o velikosti menší než 100 µm. Poté se zhruba 3–5 g vzorku umístí do kyvety (nosiče), ve které se jejich povrch zarovná, aby byl dokonale hladký. Takto připravené vzorky se poté umísťují do přístroje. Rentgenová difrakční analýza všech vzorků byla provedena na přístroji PANalytical Empyrean XRD vybaveném zdrojem záření s měděnou katodou Cu-Kα. Vyhodnocení difrakčních záznamů probíhalo pomocí softwaru HighScore Plus za pomoci databází COD a ICSD [87; 88].

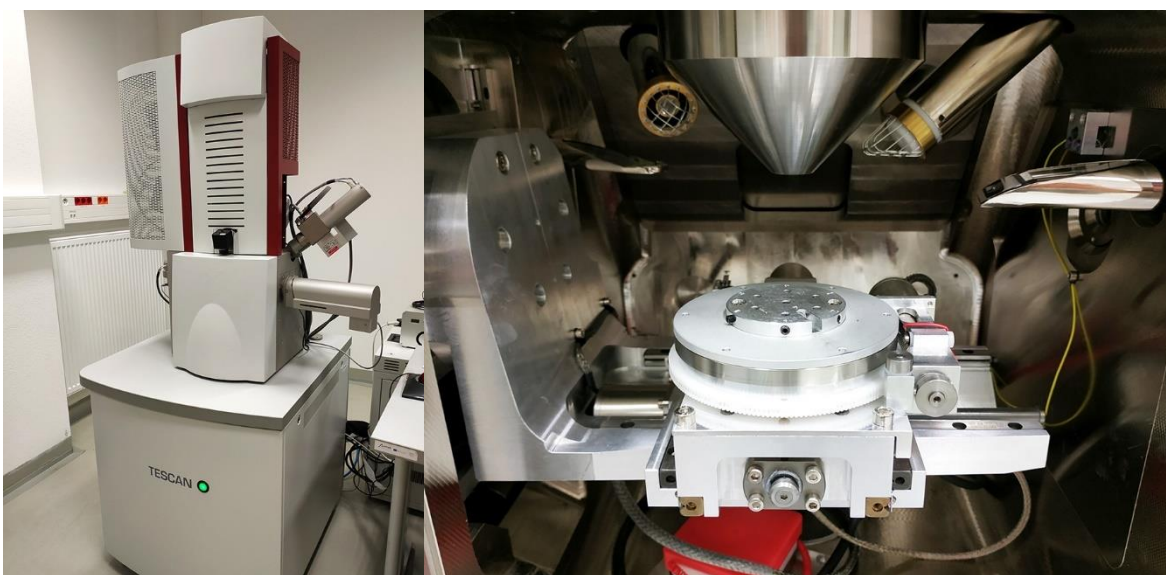


**Obr. 10:** Difraktograf PANalytical Empyrean XRD (vlevo); detail zdroje záření, detektoru a umístěného vzorku (vpravo)

Výsledný záznam RTG difrakční analýzy se pak nazývá difraktogram. Difraktogram obsahuje na ose x buď úhel  $2\theta$  nebo mezimřížkovou vzdálenost  $d$  a na ose y poté intenzitu difraktovaných paprsků  $I$ , případně poměrnou intenzitu  $I/I_0$ , která znázorňuje maximum jako 100 %. Vyhodnocení difraktogramů spočívá v odečtení pozice a výšky vrcholů (peaků) a následnému přiřazení korespondujících minerálů buď z tabulek nebo softwarově dostupných databází.

### *Rastrovací elektronová mikroskopie*

Rastrovací elektronový mikroskop je zařízení, které využívá k zobrazování konkrétního vzorku pohyblivého svazku elektronů. Slouží k analýze mikrostruktury povrchu různých materiálů při vysokém zvětšení, kterého běžný optický mikroskop nedosáhne. Funguje na principu dopadu úzkého paprsku elektronů zaměřeného na povrch vzorku v postupném sledu a po jednotlivých řádcích. Dopadající elektrony interagují s povrchem materiálu a vznikají různě detekovatelné složky a úroveň signálu zachyceného detektorem je poté vyhodnocována softwarově, kde se z těchto signálů sestaví výsledný obraz.



**Obr. 11:** Rastrovací elektronový mikroskop Tescan MIRA3 (vlevo); pohled do vakuové komory mikroskopu s různými detektory (vpravo)

Běžné rastrovací elektronové mikroskopy disponují několika různými detektory. Pro analýzu mikrostruktury všech vzorků byl použit rastrovací elektronový mikroskop Tescan MIRA3 (Obr. 11), který je schopný reálného zvětšení až 200 tisíckrát při zobrazení jednotlivých krystalů v řádu nižších stovek až desítek nanometrů. Tento mikroskop také obsahuje EDS prvkovou sondu (energeticky disperzní rentgenová spektroskopie) jenž dokáže analyzovat konkrétní prvky a jejich množství a tím pádem i chemické složení v daném místě.

Rastrovací elektronový mikroskop je schopen analyzovat jak kusový vzorek, tak i práškový vzorek. Příprava vzorku probíhá tak, že se nejprve přilepí na podložku za pomoci vodivé pásky a následně je pozlacen tenkou vrstvou zlata, aby byl dokonale vodivý. Takto pozlacený vzorek se poté umístí na nosič do vakuové komory mikroskopu a komora je následně vyvakuována, načež může započít pozorování.

### 3.1.2 Stanovení fyzikálně–mechanických parametrů

Základní fyzikálně–mechanické parametry, které jsou důležité pro jakoukoliv keramiku byly stanoveny na vypálených zkušebních tělesech dle navržených surovinových směsí v souladu na požadavky konkrétní normy.

#### 3.1.2.1 Stanovení pevnosti v tahu za ohybu

Pevnost v tahu za ohybu se u žárovzdorné keramiky stanovuje podle normy ČSN EN 993-6: Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové (hutné) - Část 6: Stanovení pevnosti v ohybu při teplotě okolí [89].

Podstatou této zkoušky je namáhání zkušebního tělesa ve tvaru hranolu ohybem za konstantní rychlosti, dokud nedojde k jeho porušení. Zkušební těleso je umístěno na dvou podpěrách a na jeho střed působí síla, jedná se tedy o tříbodový ohyb. Pomocí posuvného měřítka se změní přesné rozměry tělesa a vzdálenost mezi podpěrami a těleso se umístí do zkušebního lisu. Zaznamená se největší zatěžovací síla, jenž působí na zkušební těleso v okamžiku jeho rozlomení. Pevnost v tahu za ohybu se vypočítá dle následující rovnice č. 20 [89]:

$$\sigma_F = \frac{3 \cdot F_{max} \cdot L_S}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (20)$$

$\sigma_F$  [MPa] ... *pevnost v tahu za ohybu*

$F_{max}$  [N] ... *zaznamenaná největší síla*

$L_S$  [mm] ... *vzdálenost mezi podpěrami*

$b$  [mm] ... *šířka zkušebního tělesa*

$h$  [mm] ... *výška zkušebního tělesa*

Zkouška stanovení pevností v tahu za ohybu byla provedena na zkušebním lisu Testometric M350-20CT.

#### 3.1.2.2 Stanovení zdánlivé pórovitosti

Zdánlivá pórovitost se stanovuje podle normy ČSN EN 993-1: Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné - Část 1: Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a skutečné pórovitosti [90]. Zdánlivá pórovitost nám udává, jaký je poměr objemu všech otevřených pórů tělesa k jeho celkovému objemu, tento poměr je vyjádřen v procentech celkového objemu.

Podstatou této zkoušky je stanovení zdánlivé pórovitosti zkušební tělesa. Zkušební tělesa se nejprve vysuší v sušárně při teplotě  $110 \pm 5$  °C a následně se zváží, hmotnost suchého tělesa je  $m_s$ . Poté se zkušební tělesa umístí do vakuového exsikátoru, který se vzduchotěsně uzavře. Poté se z exsikátoru odsává vzduch až do dosažení tlaku pod 2,5 kPa, následně se podtlak udržuje po dobu 15 minut. Poté se postupně přivádí kapalina tak, aby byla zkušební tělesa během 3 minut překryta 20 mm kapaliny a takto ponořená tělesa se udržují 30 minut stále pod podtlakem. Následně se do exsikátoru opět přivede vzduch a otevře se. Vyčká se dalších 30 minut, aby bylo zaručeno vniknutí kapaliny do všech otevřených pórů.

Následuje hydrostatické vážení zkušební tělesa. Nejprve se zváží zkušební těleso ponořené do kapaliny zavěšené na tenkém drátku, hmotnost ponořeného tělesa vážená hydrostaticky je  $m_{nv}$ . Poté se zkušební těleso otre vlhkou utěrkou a zváží se hmotnost nasyceného zkušební tělesa –  $m_n$ . Zdánlivá pórovitost se poté vypočítá dle vztahu uvedeného v rovnici č. 21 [90]:

$$ZP = \frac{m_n - m_s}{m_n - m_{nv}} \quad (21)$$

$ZP$  [%] ... zdánlivá pórovitost

$m_s$  [g] ... hmotnost vysušeného zkušební tělesa

$m_{nv}$  [g] ... hmotnost ponořeného hydrostaticky váženého tělesa

$m_n$  [g] ... hmotnost nasyceného zkušební tělesa

### 3.1.2.3 Stanovení objemové hmotnosti

Objemová hmotnost se taktéž stanovuje podle normy ČSN EN 993-1: Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné – Část 1: Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a skutečné pórovitosti [90]. Postup zkoušky je analogický jako u stanovení zdánlivé pórovitosti dle ČSN EN 993-1. Objemová hmotnost se poté vypočítá dle vztahu uvedeného v rovnici č. 22:

$$OH = \frac{m_s}{m_n - m_{nv}} \cdot \rho_{liq} \quad (22)$$

$OH$  [ $g \cdot cm^{-3}$ ] ... objemová hmotnost

$m_s$  [g] ... hmotnost vysušeného zkušební tělesa

$m_{nv}$  [g] ... hmotnost ponořeného hydrostaticky váženého tělesa

$m_n$  [g] ... hmotnost nasyceného zkušební tělesa

$\rho_{liq}$  [ $g \cdot cm^{-3}$ ] ... hustota sytící kapaliny při určité teplotě

Objemová hmotnost udává poměr hmotnosti vysušeného zkušební tělesa vztažené k jeho celkovému objemu.

#### 3.1.2.4 Stanovení zdánlivé hustoty

Zdánlivá hustota se stanovuje podle normy ČSN 72 5010: Stanovení nasákavosti, zdánlivé pórovitosti, pórovitosti, objemové hmotnosti a zdánlivé hustoty vypálených keramických směsí a výrobků [91]. Postup sycení kapalinou a hydrostatického vážení zkušebních těles je analogický jako u ČSN EN 993-1. Zdánlivá hustota se vypočítá se dle vztahu uvedeného v rovnici č. 23:

$$ZH = \frac{m_s}{m_s - m_{nv}} \cdot \rho_{liq} \quad (23)$$

$ZH [g \cdot cm^{-3}]$  ... zdánlivá hustota

$m_s [g]$  ... hmotnost vysušeného zkušební tělesa

$m_{nv} [g]$  ... hmotnost ponořeného hydrostaticky váženého tělesa

$\rho_{liq} [g \cdot cm^{-3}]$  ... hustota sytící kapaliny při určité teplotě

Zdánlivá hustota udává hmotnost vysušeného tělesa vztaženou na jednotku jeho objemu včetně uzavřených pórů. Pokud zkušební těleso neobsahuje žádné uzavřené póry, je zdánlivá hustota rovna měrné hmotnosti, což je hustota zkušební vzorku bez vlivu jakýchkoliv pórů.

#### 3.1.2.5 Stanovení nasákavosti

Nasákavost se stanovuje podle normy ČSN 72 5010: Stanovení nasákavosti, zdánlivé pórovitosti, pórovitosti, objemové hmotnosti a zdánlivé hustoty vypálených keramických směsí a výrobků [91]. Postup sycení kapalinou a vážení zkušebních těles je analogický jako u ČSN EN 993-1. Nasákavost se vypočítá dle vztahu uvedeného v rovnici č. 24:

$$NV = \frac{m_n - m_s}{m_s} \quad (24)$$

$NV [\%]$  ... nasákavost

$m_s [g]$  ... hmotnost vysušeného zkušební tělesa

$m_n [g]$  ... hmotnost nasyceného zkušební tělesa

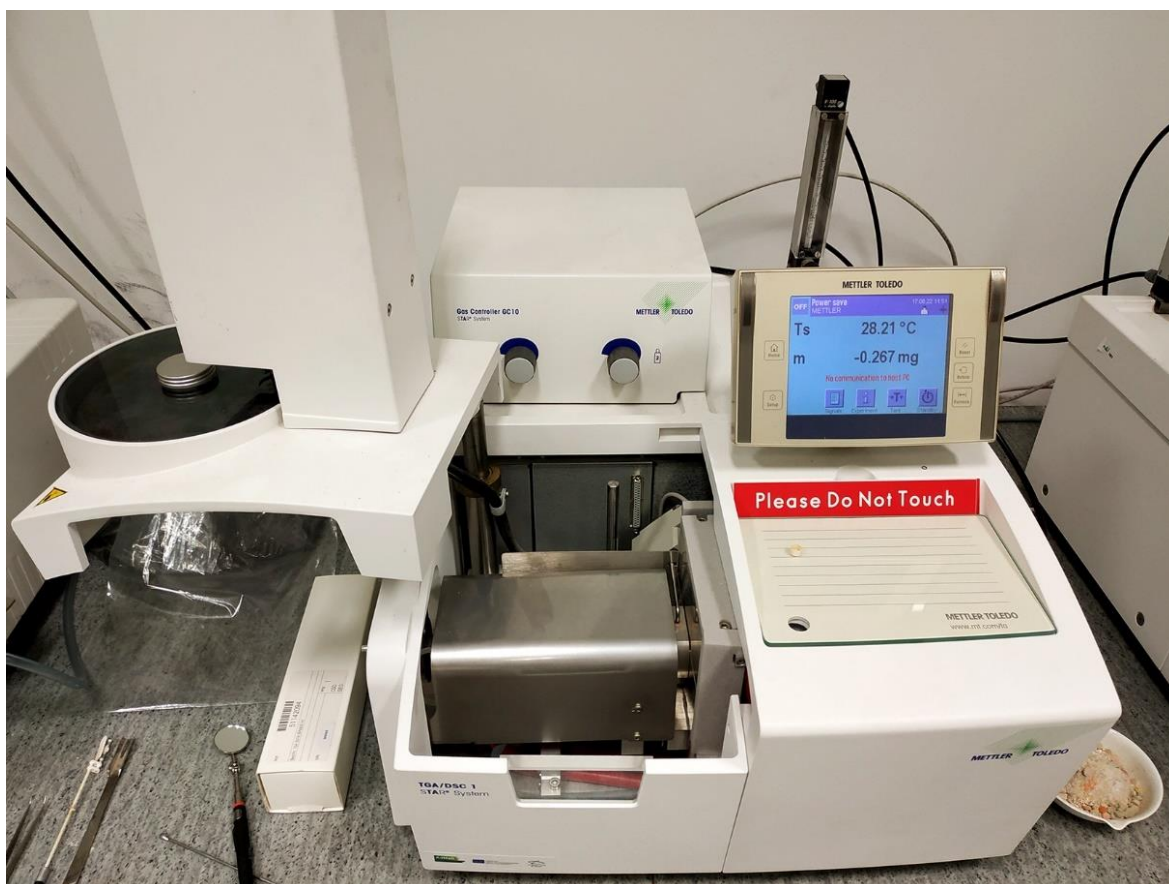
Nasákavost udává poměr hmotnosti vody vstřebené do otevřených pórů zkušební vzorku vztažené k hmotnosti vysušeného tělesa. Nasákavost je tedy charakteristikou pórovité struktury zkušební tělesa. Pórovitá keramika má tedy vyšší nasákavost než hutná či slinutá.

### 3.1.3 Stanovení tepelných a termomechanických parametrů

#### 3.1.3.1 Termické analýzy – DTA, TG

Diferenční termická analýza (DTA) a termogravimetrická analýza (TG) se stanovují dle normy ČSN 72 1083: Termické rozbory keramických surovin [92]. Tyto analýzy patří mezi termické rozbory, které jsou založeny na sledování chemických a fyzikálně–chemických pochodů (oxidace, dehydratace, krystalizace, tavení apod.), které probíhají při zahřívání či chlazení materiálů a v záznamu DTA lze jednotlivé pochody přiřadit k exotermní či endotermní reakci.

Díky těmto termickým analýzám je možné zjistit druh a zastoupení anorganických či organických součástí materiálu porovnáním výsledného záznamu se záznamy konkrétních materiálů. Podstatou diferenční termické analýzy je měření rozdílu teplot zkoušeného materiálu při zahřívání v porovnání s inertním standardem. Termogravimetrická analýza měří úbytek či příbytek hmotnosti zkoušeného materiálu a z úbytku hmotnosti v určitém teplotním intervalu lze také zjistit kvantitativní zastoupení složky.



Obr. 12: Zařízení pro DTA/TG analýzu Mettler Toledo TGA/DSC 1

Součástí normy ČSN 72 1083 jsou v přílohách také typické křivky DTA mnoha materiálů používaných v keramice. Analýza chování surovinových směsí při výpalu byla měřena na přístroji Mettler Toledo TGA/DSC 1 (Obr. 12).

### *3.1.3.2 Stanovení trvalých délkových změn v žáru*

Trvalé délkové změny v žáru se stanovují podle normy ČSN EN 993-10: Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné – Část 10: Stanovení trvalých délkových změn v žáru [93]. Trvalá délková změna v žáru je zvětšení či zmenšení rozměrů, které nastane u žárovzdorného výrobku ochlazeného na teplotu okolí po výpalu při určité teplotě a po určenou dobu.

Podstatou této zkoušky je vysušení zkušebních těles v sušárně při  $110 \pm 5$  °C a jejich změření pomocí posuvného měřítka. Tyto zkušební tělesa se následně podrobí výpalu na předepsanou teplotu s předepsaným teplotním nárůstem, dobou výdrže při maximální teplotě a rychlostí chlazení a následně po ochlazení se zkušební tělesa opět změří a vypočte se trvalá změna jejich rozměrů. Délková změna (DZ) v procentech je poté vztažena k původnímu rozměru zkušebního tělesa  $L_0$ . Tato změna může být kladná při zvětšení zkušebního tělesa a záporná při smrštění zkušebního tělesa. Délková změna se vypočítá dle vztahu uvedeného v rovnici č. 25 [93]:

$$DZ = \frac{\Delta L - L_0}{L_0} \quad (25)$$

$DZ$  [%] ... délková změna

$\Delta L$  [mm] ... délka zkušebního tělesa po výpalu

$L_0$  [mm] ... původní délka zkušebního tělesa po vysušení

### *3.1.3.3 Stanovení koeficientu délkové teplotní roztažnosti*

Koeficient délkové teplotní roztažnosti se stanovuje podle normy ČSN EN 993-19: Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné – Část 19: Stanovení teplotní roztažnosti diferenční metodou [94]. Podstatou této zkoušky je zahřívání zkušebního tělesa definovanou rychlostí nárůstu teploty, přičemž jehož délka je skrze pohyblivou tyč snímána pomocí mikrometru či obdobně přesného zařízení a kontinuálně se zaznamenává změna jeho délky při určité teplotě.

Postup zkoušky je následující – nejprve se změří délka zkušebního tělesa pomocí posuvného měřítka, poté se zkušební těleso umístí do dilatometrické pece a umístí se na něj pohyblivá

korundová tyč na jejímž konci je měřící zařízení. Poté se nastaví maximální teplota, teplotní nárůst a chlazení a provede se teplotní zátěž při které se kontinuálně zaznamenává aktuální teplota a rozměr zkušební tělesa. Výsledné rozměry se poté musí korigovat o teplotní roztažnost korundové tyče. Koeficient lineární teplotní roztažnosti  $\alpha$  pro určitý teplotní interval se poté vypočítá dle vztahu uvedeného v rovnici č. 26 [94]:

$$\alpha(T_1 \rightarrow T_2) = \frac{L_1}{L_0 \cdot (T_2 - T_1)} \quad (26)$$

$\alpha$  [ $K^{-1}$ ] ... koeficient lineární teplotní roztažnosti

$L_1$  [mm] ... korigovaná délka zkušební tělesa po zkoušce

$L_0$  [mm] ... původní délka zkušební tělesa

$T_1$  [ $^{\circ}C$ ] ... nižší teplota v intervalu

$T_2$  [ $^{\circ}C$ ] ... vyšší teplota v intervalu



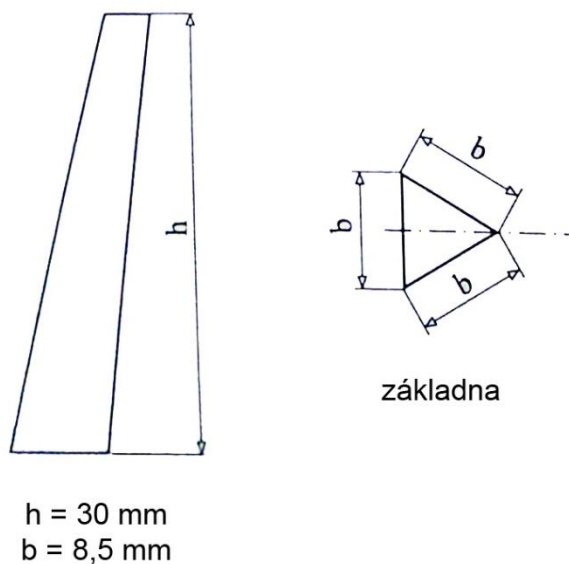
Obr. 13: Dilatometr od firmy CLASIC CZ s.r.o. pro měření teplotní roztažnosti

Teplotní roztažnosti zkušebních těles byla měřena pomocí dilatometru firmy CLASIC (Obr. 13), který je vybaven softwarem pro kontinuální měření délky vzorku a teploty v peci. Teplotní délková roztažnost materiálů tedy udává změnu délky zkoumaného materiálů (roztažení/smrštění) při změně okolní teploty o určitý teplotní interval.

### 3.1.3.4 Stanovení žárovzdornosti

Žárovzdornost keramických výrobků se stanovuje podle normy ČSN EN 993-12: Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné – Část 12: Stanovení žárovzdornosti [95]. Pro stanovení žárovzdornosti se používají zkušební žároměrky ve tvaru trojbokého šikmého

komolého jehlanu, jehož přesný tvar a rozměry jsou uvedené v Obr. 14 a také normě ČSN EN 993-13: Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné – Část 13: Referenční žároměrky pro laboratorní použití – Specifikace [96].



**Obr. 14:** Definice tvaru a rozměrů zkušebních žároměrek [96]

Žárovzdornost je tedy teplota, při které se zkušební žároměrka zahřívána stanovenou konstantní rychlostí deformuje tak, že se její vrchol dotkne podložky, ke které je žároměrka připevněna. Aby se keramický výrobek dal označit jako žárovzdorný, musí být teplota žároměrné deformace vyšší než 1500 °C [95].

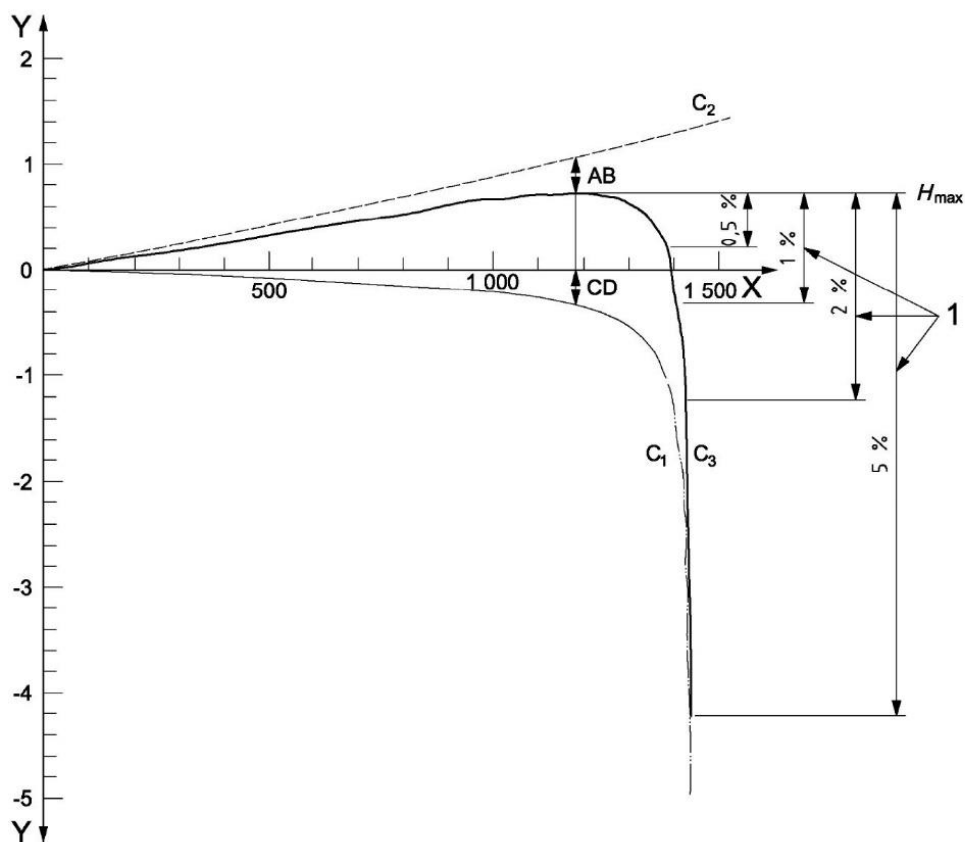
Podstatou zkoušky žárovzdornosti je tedy vytvoření zkušebních žároměrek stanovených rozměrů ze zkoumaného materiálu, jejich vysušení a výpalu za konkrétních předem definovaných podmínek. Poté se sady zkušebních žároměrek upevní do podložky z vhodného keramického materiálu a společně se přezahnou v peci, aby došlo ke spojení a vytvrzení podložky. Následně, pokud pec není vybavena pozorovacím otvorem, vypalují se zkušební žároměrky ze zkoumaného materiálu společně se sadami referenčních žároměrek, které mají přesně definovanou teplotu jejich deformace a následným porovnáním lze vyhodnotit teplotu žároměrné deformace [95]. Pokud je pec vybavena pozorovacím otvorem, lze sledovat přesný okamžik dotyku žároměrky podložky a odečíst aktuální teplotu.

Zkouška žárovzdornosti byla stanovována v superkanthalové peci s pozorovacím otvorem od firmy Clasic CZ s.r.o., která umožňuje připojení digitální zrcadlovky a pomocí PC softwaru také vytvoření fotografií po určitých teplotních či časových úsecích. Lze tedy pozorovat a zachytit přesný okamžik dotyku žároměrky podložky.

### 3.1.3.5 Stanovení únosnosti v žáru

Únosnost v žáru keramických výrobků se stanovuje podle normy ČSN EN ISO 1893: Žárovzdorné výrobky – Stanovení únosnosti v žáru – Diferenční metoda při stoupající teplotě [97]. Únosnost v žáru lze definovat jako chování žárovzdorného materiálu závislé na kombinaci účinku tlaku, rostoucí teploty a času. Je to tedy teplota, při které zkušební těleso zatížené konstantním tlakem a vystavené účinkům konstantně rostoucí teploty, se deformuje do předepsané deformace, nebo do jeho úplného porušení [97].

Podstatou zkoušky je vyrobení zkušebního tělesa válcovitého tvaru dle požadavků normy, které se vypálí běžným režimem na testovanou teplotu. U takto připravených zkušebních těles se změří jejich výška a následně tělesa znova umístí do pece mezi tlačnou korundovou tyč, která se zatíží konstantním tlakem 0,2 MPa pro tvarové hutné výrobky, nebo tlakem 0,05 MPa pro tvarové izolační výrobky. Takto připravená sestava se opatří zařízením pro přesné sledování změny výšky, např. úchylkoměr. Následně se zahájí zvyšování teploty v peci rychlostí  $5 \pm 0,5$  °C a zaznamenává se v určitých časových intervalech teplota a změna výšky vzorku, a to až do dosažení nejvyšší požadované teploty či stlačení výšky tělesa o více než 5 % [97].



Obr. 15: Vynesení hodnot do grafu a sestavení křivky průběhu, osa X – teplota [°C], osa Y – změna od původní výšky [%] [97]

Vyhodnocení probíhá zanesením teplot a změn výšky tělesa do grafu u kterého se následně musí vynést a odečíst roztažnost korundové tyče (Obr. 15). Výsledná únosnost v žáru se poté označí například jako  $T_{0,5} = 1450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , což znamená že při teplotě  $1450 \text{ }^{\circ}\text{C}$  se zkoušené těleso deformovalo o 0,5 % jeho původní výšky [97].

### *3.1.3.6 Stanovení odolnosti proti náhlým změnám teplot*

Odolnost proti změnám teplot se stanovuje podle normy ČSN EN 993-11: Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné - Část 11: Stanovení odolnosti proti náhlým změnám teploty [98]. Odolnost proti náhlým změnám teplot je schopnost tvarovky ze žárovzdorného materiálu odolávat poškození, které bylo způsobeno náhlými teplotními změnami mezi  $950 \text{ }^{\circ}\text{C}$  a pokojovou teplotou v důsledku ochlazování vzduchem. Tato norma sestává ze dvou odlišných metod A, B [98]:

**Metoda A** – Jeden zkušební cyklus sestává z ohřevu zkušebního tělesa na teplotu  $950 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , které se poté vyjme, umístí na kovovou podložku a vystaví se proudu vzduchu. Po tomto prudkém ochlazení se těleso vystaví tlaku  $0,3 \text{ MPa}$  v laboratorním lisu na měření pevnosti v ohybu. Tento cyklus se opakuje do té doby, než se zkušební těleso vlivem tlaku zlomí. Dle této metody se odolnost proti náhlým změnám teplot definuje jako počet cyklů.

**Metoda B** – zkušební těleso se taktéž ohřeje na  $950 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , vyjme se a ochladí proudem vzduchu. Tento cyklus se následně ještě čtyřikrát opakuje. Po posledním cyklu se stanoví reziduální pevnost v ohybu ( $MOR_{\text{reziduální}}$ ) dle rovnice č. 27. Odolnost proti náhlým změnám teplot u této metody se vyjadřuje procentuálním poměrem pevností v ohybu tělesa podrobeného této zkoušce k tělesu kontrolnímu při laboratorní teplotě.

$$MOR_{\text{reziduální}} = \frac{MOR_{\text{ochlazovaného}}}{MOR_{\text{kontrolního}}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (27)$$

Stanovení odolnosti proti náhlým změnám teplot bylo v experimentální části disertační práce provedeno podle metody B.

### *3.1.3.7 Stanovení korozní odolnosti*

Korozní odolnost žárovzdorné keramiky se stanovuje podle předběžné normy ČSN P CEN/TS 15418: Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky hutné – Směrnice pro stanovení koroze žárovzdorných výrobků působením tavenin [99]. Korozní odolnost lze stanovit čtyřmi různými metodami:

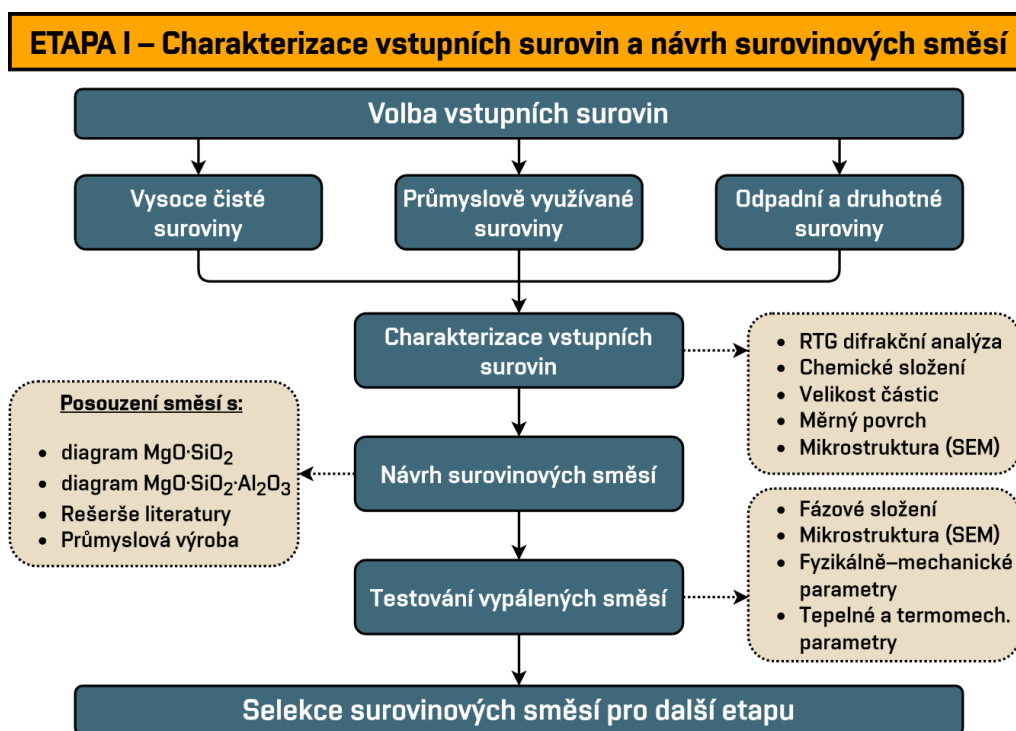
- A) Kelímková korozní zkouška
- B) Korozní zkouška ponořováním trámečku
- C) Korozní zkouška v rotujícím válci
- D) Kelímková korozní zkouška v indukční peci

V rámci experimentální části disertační práce byla využita pouze metoda A – kelímková korozní zkouška. Principem této metody je vytvoření kelímku a odpovídajícího víka přesně daných rozměrů ze zkoušeného žárovzdorného materiálu. Kelímky se poté naplní korozní látkou a poté se po určitou dobu zahřívají při teplotě tavení dané korozní látky. Po ochlazení se kelímky svisle rozříznou a změří se hloubka penetrace korozní látky a pořídí se fotodokumentace. Výsledkem této zkoušky je hloubka penetrace korozní látky do zkoušeného materiálu. [99].

## 3.2 ETAPA I – Charakterizace vstupních surovin a návrh směsí

První etapa disertační práce je zaměřena na volbu vhodných a dostupných vstupních surovin a jejich charakterizaci. Hlavní podstatou je využití různých vstupních surovin obsahujících majoritní podíl oxidu hořečnatého anebo oxidu křemičitého. Výběr vstupních surovin byl proveden podle použitelnosti a také dostupnosti v lokálním i globálním měřítku. Bylo využito jak čistých oxidů, tak surovin běžně využívaných v průmyslu společně s ověřením možnosti využití odpadních a jiných druhotných surovin.

Vstupní suroviny byly podrobeny analýze chemického složení, mineralogického složení, stanovení velikosti částic, měrného povrchu a analýze mikrostruktury. Po posouzení těchto parametrů byl proveden návrh surovinových směsí s ohledem na binární fázový diagram  $\text{MgO-SiO}_2$  (Obr. 5) a případně také ternární fázový diagram  $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Obr. 4). Návrh složení surovinových směsí také koresponduje s dostupnou literaturou a poznatky z průmyslové výroby forsteritové keramiky v závislosti na surovinových možnostech dané oblasti. Schéma postupu řešení I. etapy je znázorněno na Obr. 16.



Obr. 16: Schéma postupu řešení I. etapy disertační práce

### 3.2.1 Volba vstupních surovin

Vstupní suroviny byly vybrány s ohledem na dostupnost a použitelnost pro syntézu žárovzdorné forsteritové keramiky. Samotný výběr vstupních surovin taktéž koresponduje s kapitolou 1.10 Vstupní suroviny pro výrobu forsteritu.

### 3.2.1.1 Vysoce čisté suroviny

Jako vysoce čisté suroviny pro syntézu jednofázové forsteritové keramiky byly zvoleny vstupní suroviny mastek (Fichema, s.r.o.), magnezit (Fichema, s.r.o.), oxid hořečnatý (Fichema, s.r.o.) a oxid křemičitý (Sklopísek Střeleč, a.s.). Chemické složení, střední velikost částic a měrný povrch jednotlivých surovin byla získána z technických listů od konkrétního dodavatele. Charakterizace použitých vysoce čistých surovin se nachází v Tab. 16 a jejich chemické složení v Tab. 17.

**Tab. 16:** Charakterizace použitých vysoce čistých vstupních surovin

| Surovina   | Mastek                                  | Magnezit          | Oxid hořečnatý | Oxid křemičitý   |
|--|---|-------------------|----------------|------------------|
| Chemický vzorec                                  | 3MgO·SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O | MgCO <sub>3</sub> | MgO            | SiO <sub>2</sub> |
| Střední velikost částic D <sub>50</sub> [μm]     | 4,7                                     | 2,0               | 4,0            | 6,0              |
| Měrný povrch [m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup> ] | 1 736                                   | 167 100           | 2 850          | 657              |
| Sypná hmotnost [kg·m <sup>-3</sup> ]             | 510                                     | 68                | 530            | 920              |
| Čistota [%]                                      | 97,0                                    | 98,0              | 99,7           | 99,6             |

**Tab. 17:** Chemické složení použitých vysoce čistých surovin

| Chemické složení [%] | MgO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | TiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | ZŽ    |
|----------------------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|-------------------|------------------|-------|
| Mastek               | 32,5  | 58,1             | 1,0                            | 0,7                            | 1,0  | 0,0              | 0,1               | 0,1              | 6,5   |
| Magnezit             | 46,40 | 0,31             | 0,22                           | 0,04                           | 0,40 | 0,06             | 0,05              | 0,02             | 52,5  |
| Oxid hořečnatý       | 99,7  | 0,01             | 0,02                           | 0,003                          | 0,05 | 0,00             | 0,002             | 0,001            | 0,214 |
| Oxid křemičitý       | 0,04  | 99,6             | 0,20                           | 0,05                           | 0,06 | 0,01             | 0,07              | 0,03             | 0,20  |

### 3.2.1.2 Průmyslově využívané suroviny

Jako průmyslově využívané suroviny pro syntézu žárovzdorné keramiky byly vybrány vstupní suroviny poskytnuté společnostmi SMZ, a.s. Jelšava, Slovmag, a.s. Lubeník a P-D Refractories CZ a.s. Chemické složení jednotlivých surovin bylo získáno z technických listů od konkrétního dodavatele. Frakce dodaných surovin byla 0–4 mm, z hlediska porovnatelnosti byla frakce těchto surovin dále upravována domíláním v laboratorním vibračním mlýně. Střední velikost částic byla stanovena na laserovém granulometru Malvern Mastersizer a měrný povrch byl stanoven Blainovým přístrojem PC-Blaine Star (Tab. 18). Chemické složení použitých průmyslově využívaných surovin se nachází v Tab. 19.

**Tab. 18:** Charakterizace upravených průmyslově využívaných surovin

| Surovina                 | Střední velikost částic $D_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ] | Měrný povrch [ $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ] | Sypná hmotnost [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ] |
|--------------------------|--|--|--|
| Olivín Norsko            | 26,3   | 317  | 1730   |
| Olivín Itálie            | 32,6   | 303  | 1695   |
| Olivín Řecko             | 28,5   | 366  | 1705   |
| Surový magnezit          | 46,8   | 228  | 1420   |
| Měkce pálená magnézie 78 | 38,2   | 274  | 1810   |
| Měkce pálená magnézie 85 | 34,7   | 295  | 1845   |
| Ostře pálená magnézie 88 | 40,8   | 249  | 1880   |

**Tab. 19:** Chemické složení použitých průmyslově využívaných vstupních surovin

| Chemické složení [%]     | MgO  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | TiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | ZŽ   |
|--------------------------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------------------|-------------------|------------------|------|
| Olivín Norsko            | 39,6 | 49,9             | 1,0                            | 7,6                            | 0,7 | 0,10             | 0,05              | 0,10             | 1,0  |
| Olivín Itálie            | 46,5 | 42,9             | 0,3                            | 7,9                            | 1,4 | 0,06             | 0,08              | 0,11             | 0,7  |
| Olivín Řecko             | 42,0 | 47,8             | 0,2                            | 7,8                            | 0,8 | 0,05             | 0,10              | 0,14             | 1,3  |
| Surový magnezit          | 44,2 | 0,3              | 0,1                            | 3,7                            | 3,5 | 0,07             | 0,09              | 0,04             | 48,0 |
| Měkce pálená magnézie 78 | 80,6 | 0,5              | 0,1                            | 7,0                            | 3,0 | 0,1              | 0,08              | 0,02             | 8,5  |
| Měkce pálená magnézie 85 | 85,1 | 0,5              | 0,5                            | 7,3                            | 5,2 | 0,08             | 0,20              | 0,12             | 1,0  |
| Ostře pálená magnézie 88 | 88,2 | 0,4              | 0,6                            | 7,4                            | 2,8 | 0,05             | 0,22              | 0,13             | 0,1  |

### 3.2.1.3 Odpadní a druhotné suroviny

Pro syntézu forsteritové keramiky jsou potenciálně vhodné suroviny obsahující oxid hořečnatý anebo oxid křemičitý. Z průzkumu alternativních surovin, tedy druhotných surovin, vedlejších energetických a průmyslových produktů a odpadních surovin bylo zjištěno, že řada z nich je pro výrobu žárovzdorné keramiky nevhodná z důvodu vyššího obsahu oxidu vápenatého, oxidů železa či alkálií Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O. Vyšší obsah těchto oxidů vede k tvorbě eutektické taveniny a vyšší tvorbě skelné fáze na úkor tvorby forsteritu, a to má za následek snížení žárovzdorných vlastností, což je nežádoucí [2; 3; 4].

Na území České republiky není produkována žádná druhotná či odpadní surovina obsahující značný podíl oxidu hořečnatého. Avšak druhotné či odpadní suroviny obsahující oxid křemičitý již lze na území ČR získat. V Tab. 20 se nachází přehled druhotných a odpadních surovin a vedlejších energetických a průmyslových produktů (alternativní suroviny), jenž obsahují majoritní podíl oxidu křemičitého a jejich potenciální vhodnost využití pro výrobu žárovzdorné forsteritové keramiky.

**Tab. 20:** Přehled alternativních surovin obsahující majoritní podíl oxidu křemičitého

| Alternativní surovina  | Obsah SiO <sub>2</sub> [%] | Vhodnost použití | Důvod   |
|------------------------|----------------------------|------------------|---|
| Vysokoteplotní popílek | 50–60                      | ANO              | Poměrně nízký obsah CaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O |
| Fluidní popílek        | 30–45                      | NE               | Vysoký obsah CaO a SO <sub>3</sub>  |
| Popílek po SNCR        | 40–50                      | NE               | Vysoký obsah amonných solí  |
| Škvára                 | 50–60                      | NE               | Vysoký obsah CaO a alkálií  |
| Vysokopeční struska    | 40–55                      | NE               | Vysoký obsah alkálií  |
| Slévárenský písek      | 80–90                      | NE               | Vysoký obsah Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a alkálií   |
| Odpadní obalové sklo   | 70–85                      | NE               | Vysoký obsah CaO, Na <sub>2</sub> O   |
| Cihelný prach          | 55–70                      | NE               | Vysoký obsah CaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O a K <sub>2</sub> O       |

V Tab. 21 se nachází chemické složení vysokoteplotních popílků ze 7 různých elektráren či tepláren nacházejících se na území ČR, chemická složení byla stanovena akreditovanou zkušební laboratoří. Všechny tyto popílků splňují dle jejich chemického složení normu ČSN EN 450-1: Popílek do betonu – Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody [100].

**Tab. 21:** Chemické složení vysokoteplotních popílků z elektráren a tepláren v ČR

| Chemické složení [%]     | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub> | ZŽ   |
|--------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------|
| <b>EDĚ</b> – Dětmarovice | 49,14            | 26,56                          | 12,37                          | 0,49             | 5,32 | 2,01 | 0,56              | 2,17             | 0,26                          | 0,02            | 1,10 |
| <b>ECHV</b> – Chvaletice | 50,88            | 28,08                          | 13,23                          | 0,27             | 2,58 | 1,65 | 0,36              | 1,40             | 0,19                          | 0,07            | 1,29 |
| <b>ELE</b> – Ledvice     | 55,94            | 31,76                          | 6,31                           | 0,18             | 1,60 | 0,91 | 0,31              | 1,39             | 0,19                          | 0,15            | 1,26 |
| <b>EMĚ</b> – Mělník      | 56,79            | 31,45                          | 5,20                           | 0,27             | 1,68 | 1,79 | 0,21              | 1,08             | 0,19                          | 0,21            | 1,13 |
| <b>EPO</b> – Počeradý    | 57,07            | 30,89                          | 5,91                           | 0,14             | 2,00 | 1,01 | 0,34              | 1,51             | 0,12                          | 0,08            | 0,95 |
| <b>EPRU</b> – Prunéřov   | 50,88            | 26,72                          | 13,58                          | 0,30             | 2,45 | 1,46 | 0,35              | 1,44             | 1,31                          | 0,58            | 0,92 |
| <b>ETU</b> – Tušimice    | 53,17            | 24,76                          | 12,67                          | 1,44             | 3,36 | 1,44 | 0,38              | 1,03             | 0,16                          | 0,43            | 1,15 |

Pro výběr potenciálně nejlepšího vysokoteplotního popílku jako suroviny obsahující převážně oxid křemičitý pro syntézu forsteritové keramiky byla použita metoda kvantitativního párového srovnání (Saatyho matice). Tato metoda umožňuje vícekritériální hodnocení pro analýzu různých variant a následný výběr varianty, která nejvíce splňuje stanovené hodnoty. Jako kritéria hodnocení byly použity chemická složení uvedená v Tab. 21. Z hlediska preferencí byl stanoven obsah SiO<sub>2</sub>, MgO a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jako žádoucí, tedy maximální. Oxidy křemičitý a hořečnatý vstupují do syntézy forsteritu a oxid hlinitý netvoří eutektika, které by negativně ovlivnily surovinovou směs při výpalu. Obsah všech ostatních oxidů a ztráty žiháním byl stanoven jako nežádoucí, tedy minimální. Z pohledu škodlivosti jsou pro žárovzdornou keramiku největším problémem zejména alkálie (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O), které škodí již při jejich obsahu nad 1 % ve směsi, poté oxid vápenatý, jehož maximální obsah by

měl být 2–3 % a poté oxidy železa, jejichž maximální obsah by měl být 5–8 % ve směsi. Tyto oxidy totiž ve směsi působí jako tavící oxidy, které snižují teplotu tavení směsi, pomáhají v tvorbě amorfní skelné fáze, a tím snižují žárovzdorné vlastnosti [4; 76; 77].

**Tab. 22:** Rozhodovací matice pro výběr nejvhodnějšího popílku dle jejich chemického složení

| Č. | Kritérium                            | Optimum | EDĚ   | ECHV  | ELE   | EMĚ   | EPO   | EPRU  | ETU   | MIN   | MAX   |
|----|--------------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1  | Obsah SiO <sub>2</sub>               | MAX     | 49,14 | 50,88 | 55,94 | 56,79 | 57,07 | 50,88 | 53,17 | 49,14 | 57,07 |
| 2  | Obsah Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MAX     | 26,56 | 28,08 | 31,76 | 31,45 | 30,89 | 26,72 | 24,76 | 24,76 | 31,76 |
| 3  | Obsah Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MIN     | 12,37 | 13,23 | 6,31  | 5,20  | 5,91  | 13,58 | 12,67 | 5,20  | 13,58 |
| 4  | Obsah TiO <sub>2</sub>               | MIN     | 0,49  | 0,27  | 0,18  | 0,27  | 0,14  | 0,30  | 1,44  | 0,14  | 1,44  |
| 5  | Obsah CaO                            | MIN     | 5,32  | 2,58  | 1,60  | 1,68  | 2,00  | 2,45  | 3,36  | 1,60  | 5,32  |
| 6  | Obsah MgO                            | MAX     | 2,01  | 1,65  | 0,91  | 1,79  | 1,01  | 1,46  | 1,44  | 0,91  | 2,01  |
| 7  | Obsah Na <sub>2</sub> O              | MIN     | 0,56  | 0,36  | 0,31  | 0,21  | 0,34  | 0,35  | 0,38  | 0,21  | 0,56  |
| 8  | Obsah K <sub>2</sub> O               | MIN     | 2,17  | 1,40  | 1,39  | 1,08  | 1,51  | 1,44  | 1,03  | 1,03  | 2,17  |
| 9  | Obsah P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | MIN     | 0,26  | 0,19  | 0,19  | 0,19  | 0,12  | 1,31  | 0,16  | 0,12  | 1,31  |
| 10 | Obsah SO <sub>3</sub>                | MIN     | 0,02  | 0,07  | 0,15  | 0,21  | 0,08  | 0,58  | 0,43  | 0,02  | 0,58  |
| 11 | Ztráta žíháním                       | MIN     | 1,10  | 1,29  | 1,26  | 1,13  | 0,95  | 0,92  | 1,15  | 0,92  | 1,29  |

V Tab. 22 se nachází rozhodovací matice pro výběr nejvhodnějšího popílku dle jejich chemického složení a v Tab. 23 se nachází samotný výpočet váhy kritérií metodou kvantitativního párového srovnání podle Saatyho metody.

**Tab. 23:** Výpočet váhy kritérií metodou kvantitativního párového srovnání (Saatyho matice)

| Č. | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11 |
|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| 1  | 1   | 3   | 1/2 | 4   | 1/2 | 1   | 1/2 | 1/2 | 5   | 7   | 7  |
| 2  | 1/3 | 1   | 1/6 | 1/5 | 1/8 | 1/5 | 1/9 | 1/9 | 2   | 3   | 5  |
| 3  | 2   | 6   | 1   | 6   | 1/3 | 5   | 1/2 | 1/2 | 5   | 7   | 7  |
| 4  | 1/4 | 5   | 1/6 | 1   | 1/8 | 1/6 | 1/8 | 1/8 | 1/2 | 1   | 3  |
| 5  | 2   | 8   | 3   | 8   | 1   | 8   | 1/2 | 1/2 | 7   | 9   | 9  |
| 6  | 1   | 5   | 1/5 | 6   | 1/8 | 1   | 1/6 | 1/6 | 6   | 7   | 9  |
| 7  | 2   | 9   | 2   | 8   | 2   | 6   | 1   | 2   | 8   | 9   | 9  |
| 8  | 2   | 9   | 2   | 8   | 2   | 6   | 1/2 | 1   | 8   | 9   | 9  |
| 9  | 1/5 | 1/2 | 1/5 | 2   | 1/7 | 1/6 | 1/8 | 1/8 | 1   | 6   | 8  |
| 10 | 1/7 | 1/3 | 1/7 | 1   | 1/9 | 1/7 | 1/9 | 1/9 | 1/6 | 1   | 3  |
| 11 | 1/7 | 1/5 | 1/7 | 1/3 | 1/9 | 1/9 | 1/9 | 1/9 | 1/8 | 1/3 | 1  |

**Tab. 24:** Pokračování výpočtu váhy kritérií metodou kvantitativního párového srovnání (Saatyho matice)

| <b>S<sub>i</sub> – Součin porovnání</b> | <b>R<sub>i</sub> – Odmocnina součinu</b> | <b>F<sub>i</sub> – Váha kritéria</b> |
|---|--|--------------------------------------|
| 183,75                                  | 1,60635                                  | 0,09060                              |
| 0,000102881                             | 0,43400                                  | 0,02448                              |
| 7 350,0                                 | 2,24637                                  | 0,12669                              |
| 0,000101725                             | 0,43355                                  | 0,02445                              |
| 435 456,0                               | 3,25560                                  | 0,18361                              |
| 7,875                                   | 1,20636                                  | 0,06804                              |
| 4 478 976,0                             | 4,02395                                  | 0,22695                              |
| 1 119 744,0                             | 3,54748                                  | 0,20008                              |
| 0,000714286                             | 0,51759                                  | 0,02919                              |
| $6,665 \cdot 10^{-7}$                   | 0,27449                                  | 0,01548                              |
| $8,640 \cdot 10^{-9}$                   | 0,18491                                  | 0,01043                              |
| <b>Suma:</b>                            |  | <b>1,00000</b>                       |

**Tab. 25:** Výpočtová matice se zohledněním vah kritérií

| <b>Č.</b>    | <b>F<sub>i</sub></b> | <b>Optimum</b> | <b>EDĚ</b> | <b>ECHV</b> | <b>ELE</b> | <b>EMĚ</b>   | <b>EPO</b> | <b>EPRU</b> | <b>ETU</b> |
|--------------|----------------------|----------------|------------|-------------|------------|--------------|------------|-------------|------------|
| <b>1</b>     | 0,09060              | MAX            | 0,0000     | 1,9851      | 7,7695     | 8,7322       | 9,0597     | 1,9894      | 4,6050     |
| <b>2</b>     | 0,02448              | MAX            | 0,6292     | 1,1607      | 2,4477     | 2,3407       | 2,1437     | 0,6865      | 0,0000     |
| <b>3</b>     | 0,12669              | MIN            | 1,824      | 0,527       | 10,993     | 12,669       | 11,602     | 0,000       | 1,371      |
| <b>4</b>     | 0,02445              | MIN            | 1,781      | 2,186       | 2,363      | 2,192        | 2,445      | 2,139       | 0,000      |
| <b>5</b>     | 0,18361              | MIN            | 0,000      | 13,520      | 18,361     | 17,969       | 16,374     | 14,164      | 9,670      |
| <b>6</b>     | 0,06804              | MAX            | 6,804      | 4,604       | 0,000      | 5,422        | 0,584      | 3,427       | 3,274      |
| <b>7</b>     | 0,22695              | MIN            | 0,000      | 13,304      | 15,932     | 22,695       | 14,620     | 13,469      | 11,444     |
| <b>8</b>     | 0,20008              | MIN            | 0,000      | 13,463      | 13,577     | 19,007       | 11,593     | 12,724      | 20,008     |
| <b>9</b>     | 0,02919              | MIN            | 2,567      | 2,730       | 2,734      | 2,735        | 2,919      | 0,000       | 2,802      |
| <b>10</b>    | 0,01548              | MIN            | 1,548      | 1,406       | 1,198      | 1,018        | 1,371      | 0,000       | 0,404      |
| <b>11</b>    | 0,01043              | MIN            | 0,533      | 0,000       | 0,084      | 0,437        | 0,948      | 1,043       | 0,388      |
| <b>Suma:</b> | <b>1,00000</b>       |                | 15,69      | 54,89       | 75,46      | <b>95,22</b> | 73,66      | 49,64       | 53,97      |

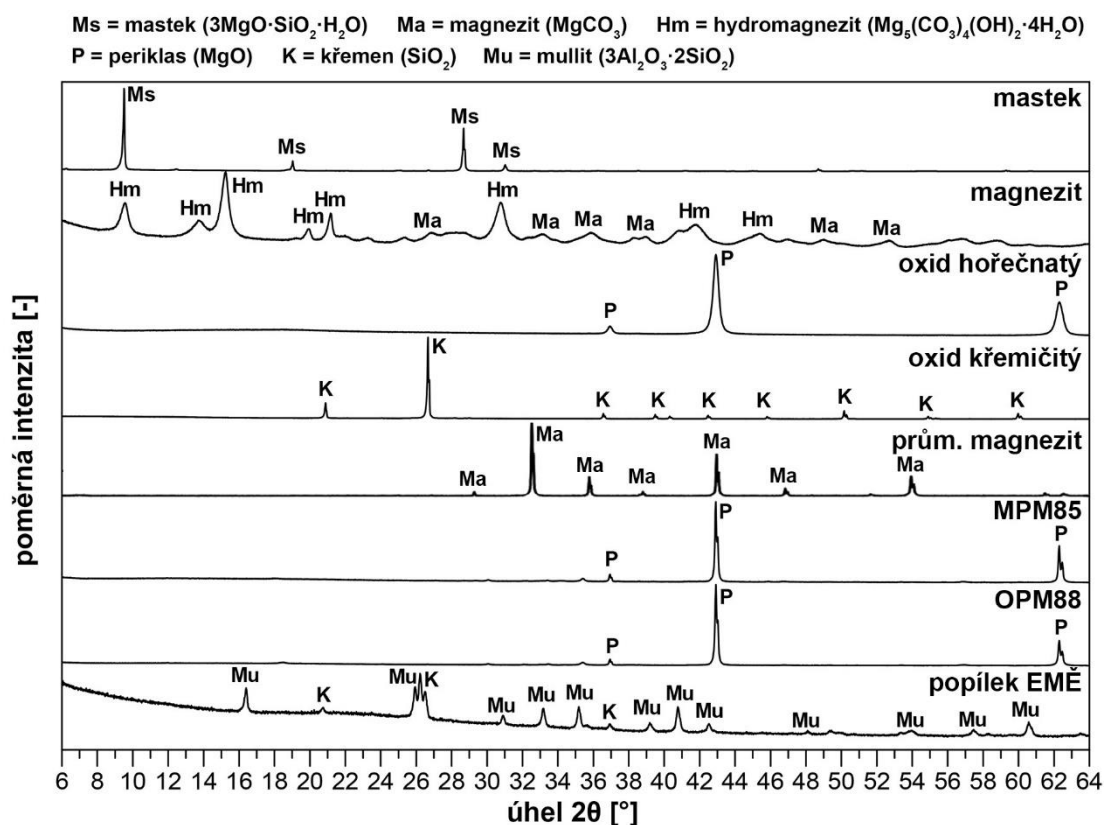
Na základě výpočtu podle Saatyho metody kvantitativního párového porovnání se jako nejlepší varianta z pohledu chemického složení jeví popílek Mělník (EMĚ). Vysokoteplotní popílek Mělník obsahuje nízký obsah alkálií, oxidu vápenatého a oxidu železitého a zároveň vysoký obsah oxidu křemičitého. Jako druhá a třetí nejlepší varianta se jeví popílkyně Ledvice a Počerady, avšak jejich vyšší obsah tavících oxidů je již na hraně limitních hodnot pro použití v žárovzdorné keramice. Z toho důvodu byl vybrán jako jediný vhodný zástupce alternativních surovin pouze vysokoteplotní popílek Mělník.

### 3.2.2 Charakterizace vybraných vstupních surovin

Vybrané vstupní suroviny byly charakterizovány analýzou fázového složení pomocí rentgenové difrakční analýzy. Charakterizace vstupních surovin byla rovněž provedena analýzou mikrostruktury jednotlivých částic pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu.

#### 3.2.2.1 Analýza fázového složení

Fázové složení vybraných vstupních surovin bylo stanoveno pomocí RTG difrakční analýzy společně se stanovením kvantitativního zastoupení jednotlivých fází za pomoci přidavku 20 hm. % fluoridu vápenatého ( $\text{Ca}_2\text{F}$ ) jakožto vnitřního standardu do každého vzorku. Současně byla rovněž provedena RTG difrakční analýza samostatných vstupních surovin (**Obr. 17**) z důvodu redukce zkreslení standardem a lepší přehlednost difraktogramů.



Obr. 17: Rentgenová difrakční analýza všech vybraných vstupních surovin

Z rentgenové difrakční analýzy vysoce čistých surovin vyplývá, že mastek obsahuje pouze minerál mastek, magnezit obsahuje minerály magnezit a hydromagnezit, oxid hořečnatý pouze minerál periklas a oxid křemičitý pouze křemen. Z chemického složení těchto surovin lze zjistit, že zastoupení akcesorických oxidů je velmi malé, a proto jiné minerály nelze v difraktogramu nalézt a s jistotou je určit.

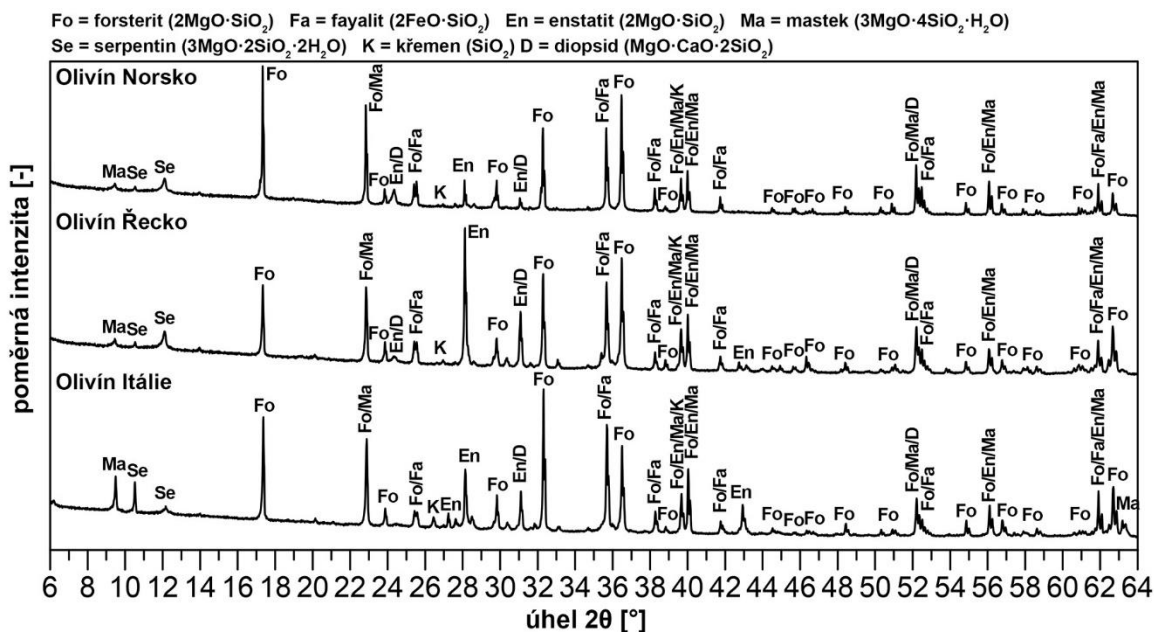
Z rentgenové difrakční analýzy průmyslově využívaných surovin a popílku vyplývá, že olivín je tvořen majoritní fází forsteritu a minoritními fázemi fayalitem, křemenem, magnetitem a amorfní skelnou fází. Surový magnezit je tvořen majoritní fází magnezitem a minoritními fázemi magnetitem a dolomitem. Měkce pálená a ostře pálená magnézie jsou tvořeny majoritní fází periklasem a minoritními fázemi magnezioferitem, magnetitem a volným CaO. Vysokoteplotní popílek z elektrárny Mělník obsahuje majoritní fáze křemen, mullit a amorfní skelnou fází a minoritní fází magnetit.

**Tab. 26:** Kvantitativní zastoupení fází ve všech vybraných vstupních surovinách

| Obsah minerálu [%] | mastek | magnezit | Čistý MgO | Čistý SiO <sub>2</sub> | Surový magnezit | MPM85 | OPM88 | EMĚ   |
|--------------------|--------|----------|-----------|------------------------|-----------------|-------|-------|-------|
| Forsterit          | –      | –        | –         | –                      | –               | –     | –     | –     |
| Fayalit            | –      | –        | –         | –                      | –               | –     | –     | –     |
| Křemen             | –      | –        | –         | 99,6                   | –               | –     | –     | 14–16 |
| Periklas           | –      | –        | 99,7      | –                      | –               | 85–87 | 88–90 | –     |
| Mastek             | 90–92  | –        | –         | –                      | –               | –     | –     | –     |
| Magnezit           | –      | 94,7     | –         | –                      | 88–92           | –     | –     | –     |
| Hydromagnezit      | –      | 5,3      | –         | –                      | –               | –     | –     | –     |
| Magnezioferit      | –      | –        | –         | –                      | –               | ●●●   | ●●●   | –     |
| Magnetit           | ●      | –        | –         | –                      | ●●              | ●●●   | ●●●   | 2–3   |
| Volné CaO          | ●      | –        | –         | –                      | –               | ●●●   | ●●    | ●     |
| Dolomit            | –      | –        | –         | –                      | ●●●             | –     | –     | –     |
| Portlandit         | –      | –        | –         | –                      | –               | –     | –     | –     |
| Mullit             | –      | –        | –         | –                      | –               | –     | –     | 42–44 |
| Amorfní fáze       | –      | –        | –         | –                      | –               | –     | –     | 36–40 |

Kvantitativní fázové zastoupení ve všech vybraných surovinách se nachází v Tab. 26. Rozptyly identifikovaných minerálů jsou dány jejich chemickým složením, kdy byly tyto minerály identifikovány pomocí RTG difrakční analýzy, avšak je předpokládáno, že tyto suroviny obsahují i jiné minerály, jejichž intenzita nebyla dostatečně vysoká, aby mohly být zachyceny na difraktogramu. Tyto předpokládané minerály jsou označeny puntíky, kdy obsah do 2 % je označen jedním puntíkem (●), obsah 2–5 % dvěma puntíky (●●) a obsah 5–10 % třemi puntíky (●●●).

Na Obr. 18 se nachází výsledky RTG difrakční analýzy olivínů z Norska, Itálie a Řecka. Ve všech olivínech byl identifikován jako majoritní složka minerál forsterit a jako minoritní složky minerály fayalit, enstatit, křemen, diopsid, mastek, lizardit (serpentin) a amorfní skelná fáze.



Obr. 18: Vyhodnocení RTG difrakční analýzy olivínů

Kvantitativní fázové zastoupení v olivínech se nachází v Tab. 27. V obsahu jednotlivých fází mezi olivíny nebyly značné rozdíly. Olivín z Norska obsahoval více amorfni skelné fáze a enstatitu na úkor forsteritu. Oxidy železa se v olivínech vyskytovaly ve formě fayalitu, který je součástí struktury olivínu ( $\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ ) $_2$ [ $\text{SiO}_4$ ]. Podíl ostatních minoritních minerálů byl zhruba srovnatelný. Vzhledem k nejnižšímu obsahu tavicích oxidů železa, alkálií a oxidu vápenatého (viz Tab. 19) byl jako zástupce olivínů do navržených surovinových směsí vybrán olivín z Norska.

Tab. 27: Kvantitativní fázové zastoupení v olivínech

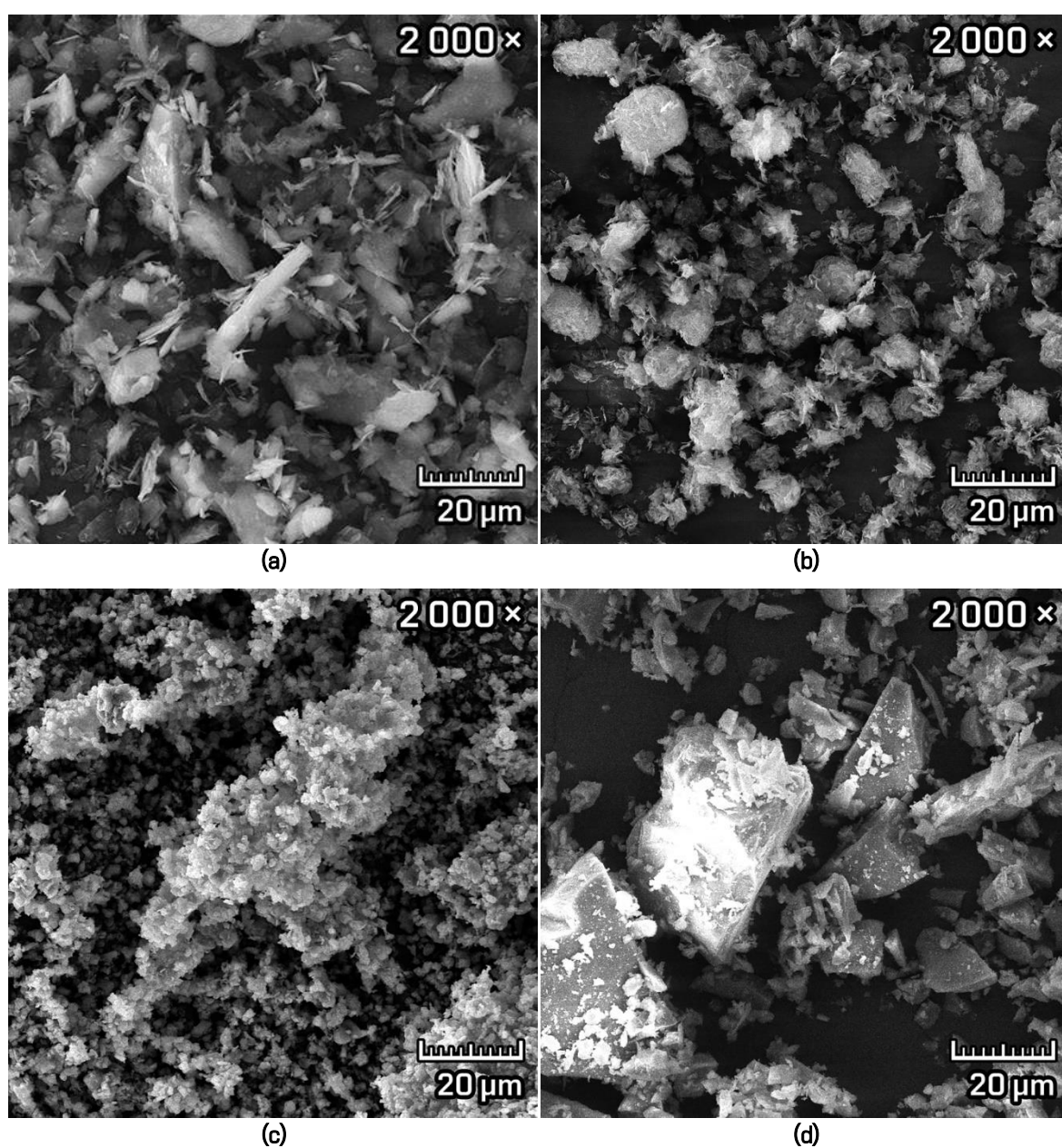
| Obsah minerálu [%]   | Olivín Norsko | Olivín Itálie | Olivín Řecko |
|----------------------|---------------|---------------|--------------|
| Forsterit            | 52,9          | 59,7          | 56,6         |
| Fayalit              | 10,8          | 11,2          | 11,1         |
| Enstatit             | 12,8          | 8,6           | 9,4          |
| Křemen               | 1,5           | 1,1           | 1,8          |
| Diopsid              | 1,7           | 5,4           | 3,1          |
| Mastek               | 1,3           | 2,3           | 3,7          |
| Serpentin (lizardit) | 7,7           | 5,4           | 6,5          |
| Amorfni fáze         | 11,3          | 6,3           | 7,8          |

### 3.2.2.2 Analýza mikrostruktury

Mikrostruktura zvolených vstupních surovin byla analyzována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Tescan MIRA3. Mikrostruktura vysoce čistých vstupních

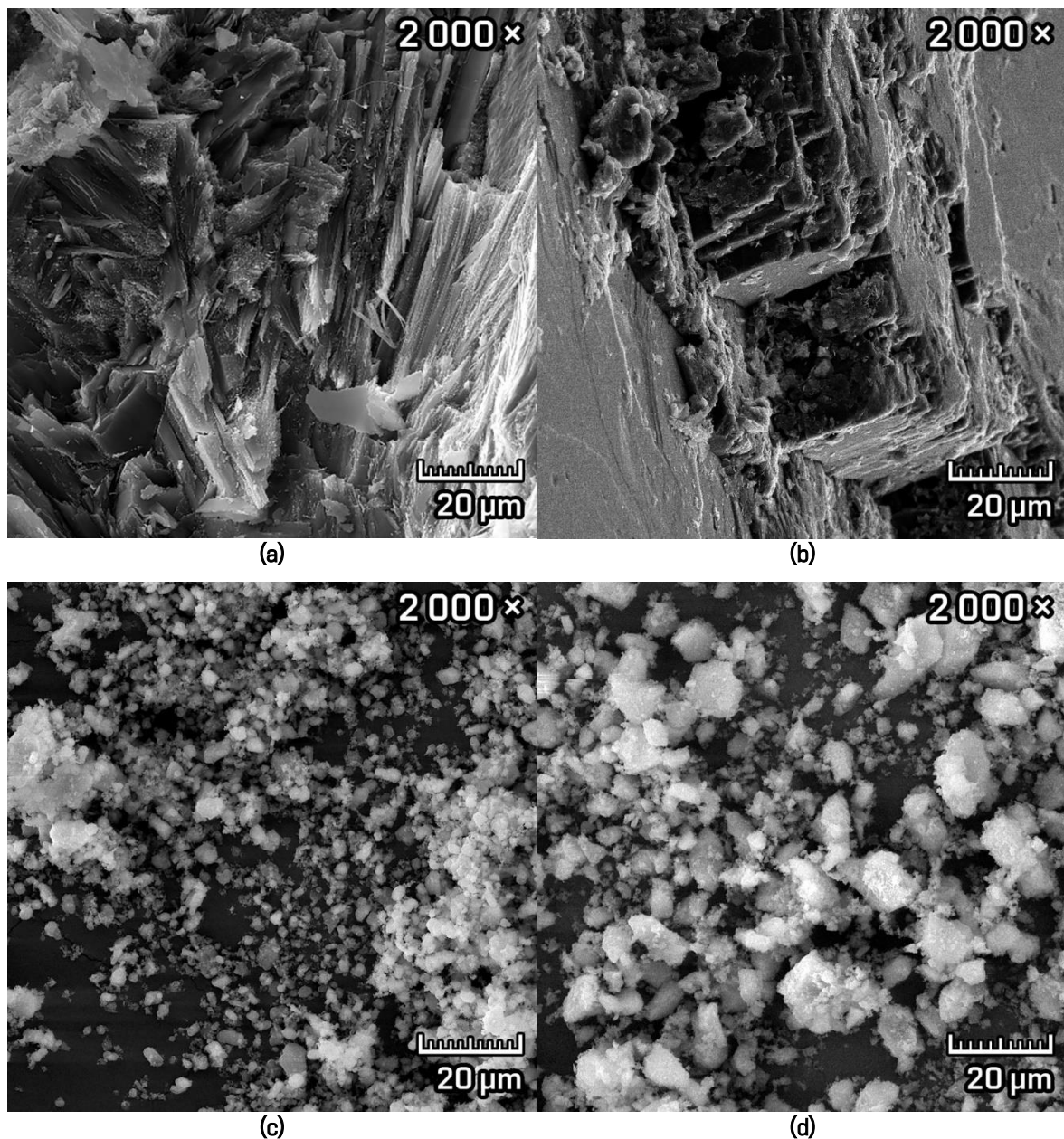
surovin je obtížně posouditelná z důvodu velmi jemných částic, které mají tendenci se shlukovat. Mikrostruktura průmyslově využívaných surovin se nachází na Obr. 20a–d.

Mastek (Obr. 19a) obsahuje typické vrstevnaté či šupinaté částice s nepravidelným destičkovitým tvarem a velikostí částic v intervalu 0,1–30  $\mu\text{m}$ . Magnezit (Obr. 19b) je tvořen shluky částic nepravidelných tvarů s velikostí částic 1–20  $\mu\text{m}$  a na jeho povrchu se nacházely šupinaté krystaly hydromagnezitu, což je zhydratovaný magnezit. Oxid hořečnatý (Obr. 19c) je tvořen velmi jemnými částicemi nepravidelného tvaru s ostrými hranami a velikostí 1–4  $\mu\text{m}$ , které se shlukovaly do větších celků. Oxid křemičitý (Obr. 19d) je rovněž tvořen částicemi nepravidelného tvaru s ostrými hranami a velikostí 1–30  $\mu\text{m}$ .



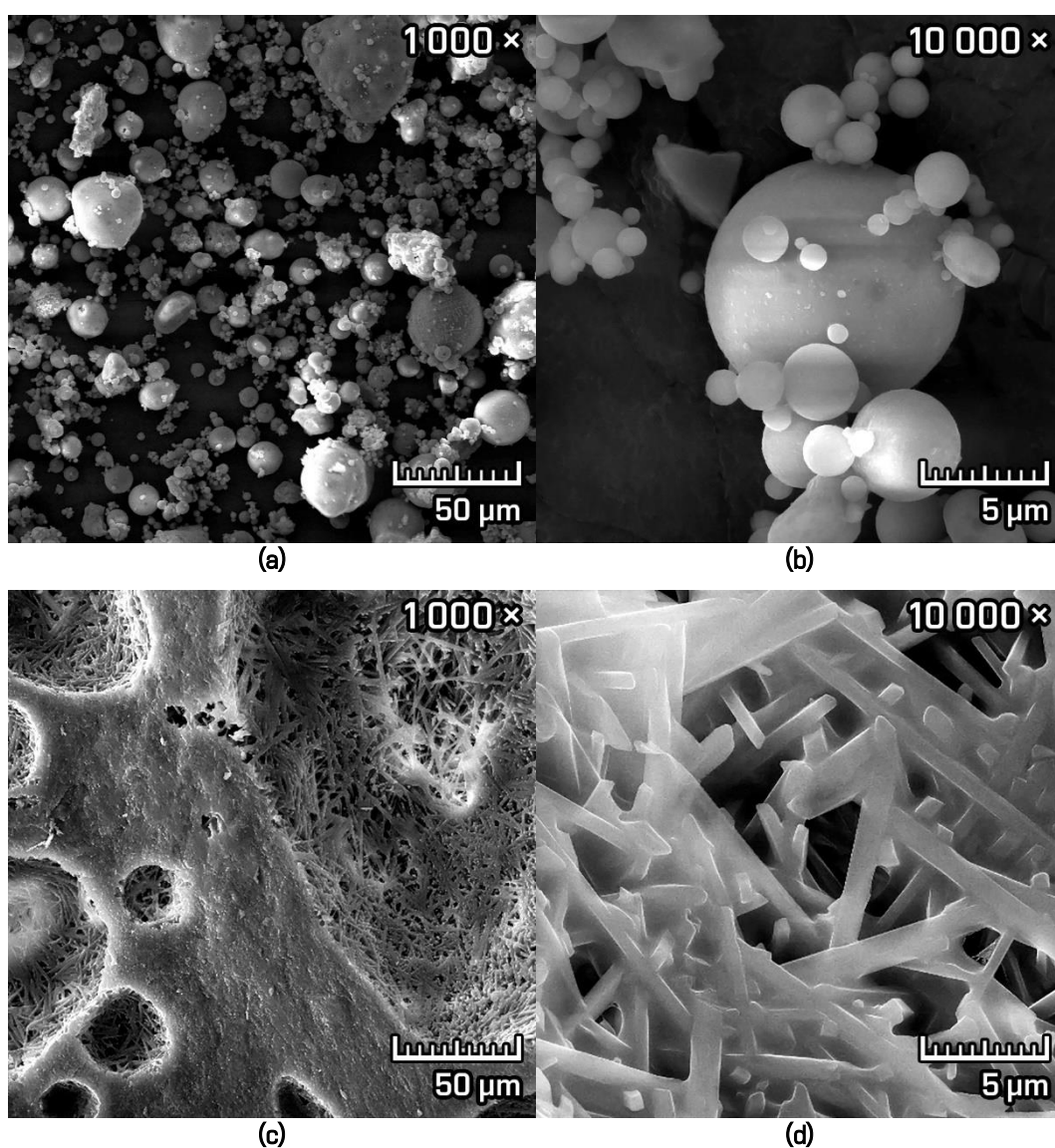
**Obr. 19:** Mikrofotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu vysoce čistých surovin (a) mastku, (b) magnezitu, (c) oxidu hořečnatého, (d) oxidu křemičitého

Olivín (Obr. 20a) snadno podléhá zvětrávání při kterém vzniká serpentín, proto lze na mikrofotografii z rastrovacího elektronového mikroskopu pozorovat typické vláknité až šupinkaté agregáty (pravá strana). Průmyslově využívaný magnezit ze Slovenska (Obr. 20b) byl tvořen velkými krystaly o velikosti 1–6 mm pravidelného tvaru s ostrými hranami a lesklými plochami, které měly dokonalou štěpnost. Měkce pálená magnézie (Obr. 20c) obsahuje částice nepravidelného tvaru s ostrými hranami a velikostí částic v intervalu 1–20  $\mu\text{m}$ . Ostře pálená magnézie (Obr. 20d) taktěž obsahuje částice nepravidelného tvaru s ostrými hranami, které se místy agregují do větších shluků. Velikost těchto částic byla zhruba mezi 0,1–10  $\mu\text{m}$ .



**Obr. 20:** Mikrofotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu průmyslově využívaných surovin (a) olivínu, (b) magnezitu, (c) měkce pálené magnézie, (d) ostře pálené magnézie

Mikrostruktura vysokoteplotního popílku z elektrárny Mělník se nachází na Obr. 21a–d. Na horních obrázcích (Obr. 21a, b) se nachází mikrofotografie neupraveného popílku při zvětšeních 1 000× a 10 000× a obsahují pro vysokoteplotní popílek charakteristické částice sférického tvaru s velikostí mezi 0,1–50 μm. Tyto částice mohou být plné či duté a jsou tvořeny především amorfní skelnou fází a aluminosilikátovou fází. Na spodních obrázcích (Obr. 21c, d) se nachází úlomek slinutého vzorku popílku vypáleného při 1500 °C při zvětšeních 1 000× a 10 000×. Na levém spodním obrázku lze pozorovat hladkou lomovou plochu tvořenou především amorfní skelnou fází a v dutinách pórů o různých velikostech vykrytalizovaly typické sloupcovité až jehličkovité krystaly mullitu o šířce 1–2 μm a délce 10–50 μm.



**Obr. 21:** Mikrofotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu vysokoteplotního popílku z elektrárny Mělník **(a)** zvětšení 1 000×; **(b)** zvětšení 10 000×; **(c)** vypálený při 1500 °C, zvětšení 1 000×; **(d)** vypálený při 1500 °C, zvětšení 10 000×

### 3.2.3 Návrh základních surovinových směsí

Jako vstupní suroviny pro syntézu forsteritu byly použity různé kombinace vysoce čistých surovin, průmyslově využívaných surovin a jedna směs pro vyhodnocení aplikovatelnosti vysokoteplotního popílku. Základní surovinové směsi navržené v rámci této etapy se nacházejí v Tab. 28.

Zvolená technologie výroby byla pro všechny základní směsi stejná, a to vytvářením z plastického těsta. Z tohoto důvodu bylo do všech směsí za účelem zvýšení plasticity těsta při vytváření a vyšší pevnosti výsušků přidáno 5 hm. % kaolínu Sedlec Ia. Kaolín Sedlec Ia má žárovzdornost mezi 1770–1790 °C a díky měrnému povrchu 17 500 m<sup>2</sup>·kg<sup>-1</sup> a obsahu kaolinitu nad 90 % má i vysokou plastičnost [2; 83].

Z důvodu zachování molárního poměru oxidu hořečnatého (MgO) k oxidu křemičitým (SiO<sub>2</sub>) v poměru 2:1 pro syntézu stechiometrického forsteritu (2MgO·SiO<sub>2</sub>) byla nutná přesná navážka konkrétních surovin obsahujících tyto oxidy pro každou směs. Při návrhu surovinových směsí je taktéž nutno započítat ztráty žíháním všech vstupních surovin.

**Tab. 28:** Složení základních surovinových směsí z vybraných vstupních surovin

| Vstupní suroviny     | Složení směsí [hm. %] |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
|----------------------|-----------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                      | A                     | B             | C             | D             | E             | F             | G             | H             | I             | J             |
| Mastek               | 42,11                 | 62,02         | -             | -             | 52,28         | 58,46         | -             | -             | -             | -             |
| Magnezit             | 52,89                 | -             | -             | -             | -             | -             | -             | -             | -             | -             |
| Oxid hořečnatý       | -                     | 32,98         | 39,21         | -             | -             | -             | -             | -             | -             | -             |
| Oxid křemičitý       | -                     | -             | 55,79         | 31,15         | -             | -             | -             | -             | -             | -             |
| Olivín               | -                     | -             | -             | -             | -             | -             | 52,77         | 53,59         | 37,42         | -             |
| Surový magnezit      | -                     | -             | -             | -             | -             | -             | -             | -             | 57,58         | -             |
| Měkce p. magnézie 85 | -                     | -             | -             | 63,85         | -             | 36,54         | 42,23         | -             | -             | 46,62         |
| Ostre p. magnézie 88 | -                     | -             | -             | -             | 42,72         | -             | -             | 41,41         | -             | -             |
| Popílek Mělník       | -                     | -             | -             | -             | -             | -             | -             | -             | -             | 48,38         |
| Kaolín Sedlec Ia     | 5,00                  | 5,00          | 5,00          | 5,00          | 5,00          | 5,00          | 5,00          | 5,00          | 5,00          | 5,00          |
| <b>Suma</b>          | <b>100,00</b>         | <b>100,00</b> | <b>100,00</b> | <b>100,00</b> | <b>100,00</b> | <b>100,00</b> | <b>100,00</b> | <b>100,00</b> | <b>100,00</b> | <b>100,00</b> |

Složení základních surovinových směsí podle použitých vstupních surovin bylo následující:

- Směs A – čistý mastek, čistý magnezit a kaolín Sedlec Ia
- Směs B – čistý mastek, čistý oxid hořečnatý a kaolín Sedlec Ia
- Směs C – čistý oxid hořečnatý, čistý oxid křemičitý a kaolín Sedlec Ia
- Směs D – čistý oxid křemičitý, měkce pálená magnézie 85 a kaolín Sedlec Ia
- Směs E – čistý mastek, ostře pálená magnézie 88 a kaolín Sedlec Ia
- Směs F – čistý mastek, měkce pálená magnézie 85 a kaolín Sedlec Ia
- Směs G – olivín, měkce pálená magnézie 85 a kaolín Sedlec Ia
- Směs H – olivín, ostře pálená magnézie 88 a kaolín Sedlec Ia
- Směs I – olivín, surový průmyslový magnezit a kaolín Sedlec Ia
- Směs J – měkce pálená magnézie 85, popílek Mělník a kaolín Sedlec Ia

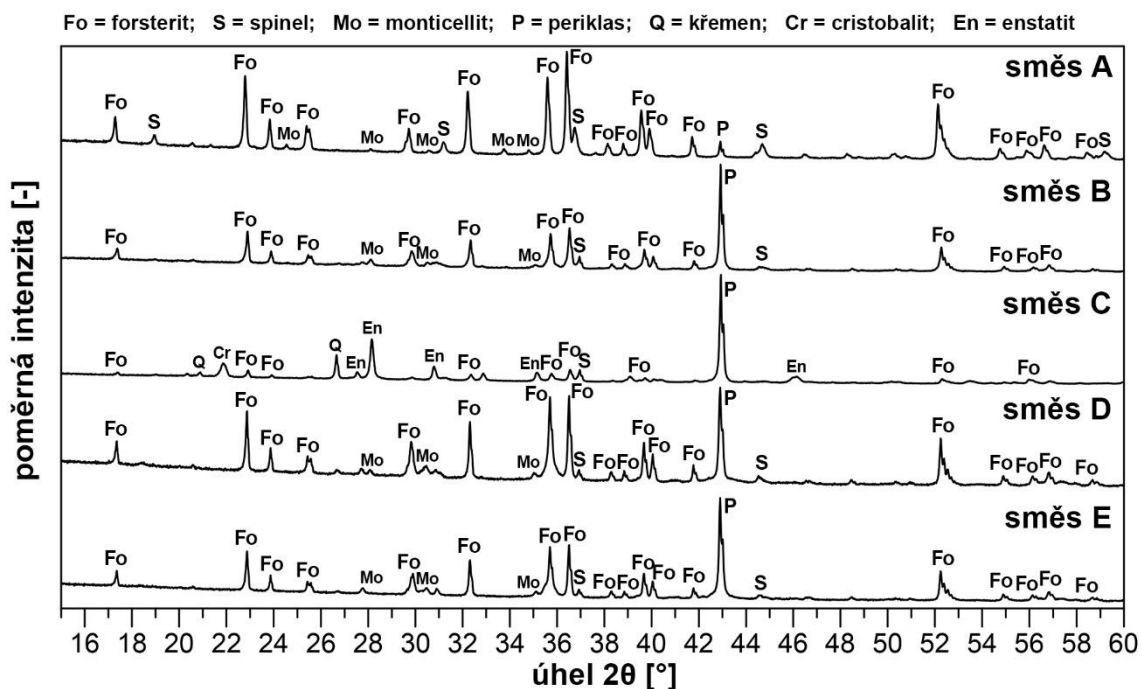
### **3.2.4 Základní testování střeplů z vypálených surovinových směsí**

Pro porovnání byly všechny základní surovinové směsi nejprve zhomogenizovány v rotačním homogenizátoru po dobu 24 hodin, poté z nich byly připraveny zkušební tělesa z plastického těsta o deformačním poměru  $0,5 \pm 0,05$  podle Pfefferkorna (ČSN 72 1074) a po vysušení následoval výpal s maximální teplotou 1300 °C, dobou výdrže 2 hodiny a teplotním nárůstem 5 °C/min. Mezi základní experimenty prováděné na střepech z navržených základních surovinových směsích po výpalu patřily tyto následující zkoušky:

- Stanovení mineralogického složení surovinové směsi po výpalu
- Stanovení kvantitativního zastoupení fází pomocí Rietveldovy metody
- Analýza mikrostruktury pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu
- Stanovení nasákavosti, objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a zdánlivé hustoty dle ČSN EN 993-1
- Stanovení pevnosti v tahu za ohybu dle ČSN EN 993-6
- Stanovení trvalých délkových změn v žáru dle ČSN EN 993-10
- Stanovení žárovzdornosti dle ČSN EN 993-12

### 3.2.4.1 Analýza fázového složení střepeň ze základních směsí

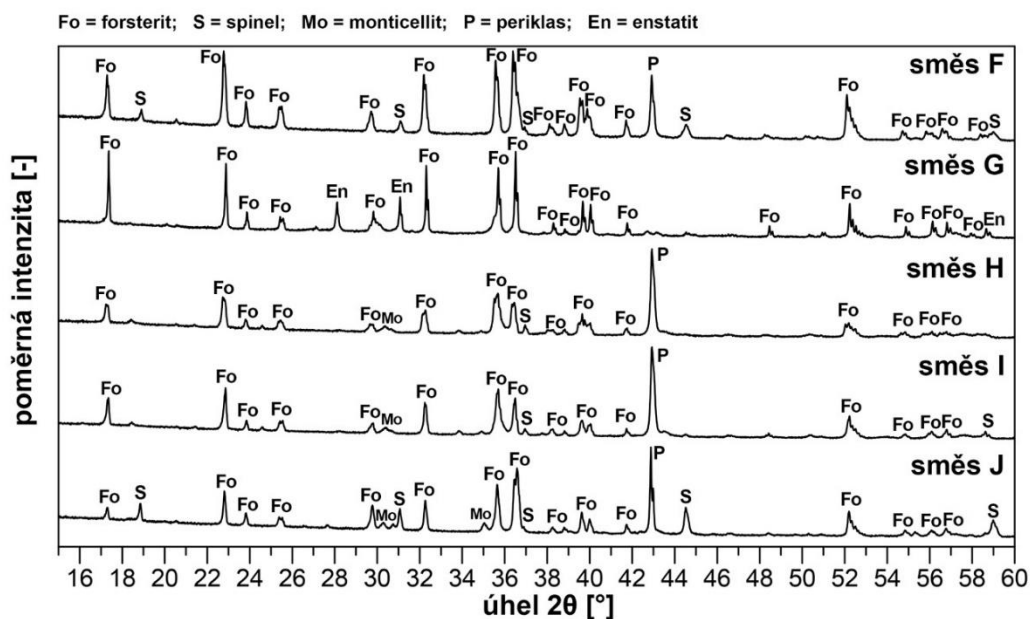
Fázové složení střepeň ze základních surovinových směsí bylo stanoveno pomocí rentgenové difrakční analýzy a vyhodnocený difraktogram střepeň ze směsí A–E se nachází na Obr. 22 a vyhodnocený difraktogram střepeň ze směsí F–J se nachází na Obr. 23.



Obr. 22: Výsledky RTG difrakční analýzy střepeň ze základních směsí A–E

Identifikovanými minerály ve střepech ze základních směsí A–E byly forsterit ( $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ), spinel ( $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ), monticellit ( $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ), periklas ( $\text{MgO}$ ), křemen ( $\text{SiO}_2$ ), cristobalit ( $\text{SiO}_2$ ), enstatit ( $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ), diopsid ( $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ) a magnetit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Forsterit byl majoritní krystalickou fází ve střepech směsí A, B, D a E, ve střepech směsí C byl majoritní krystalickou fází enstatit, z důvodu nedostatečné teploty výpalu neproběhla kompletní reakce syntézy enstatitu s oxidem hořečnatým za tvorby forsteritu. Ve střepech směsí B–E se také nacházel periklas ve větším množství, což je ve střepech směsí B a C způsobeno neúplnou reakcí enstatitu s periklasem a ve směsích D a E tvorbou amorfní skelné fáze a tím nedostatek oxidu křemičitého pro syntézu s oxidem hořečnatým a tvorbou forsteritu.

Směs C by k úplné reakci za tvorby forsteritu bylo nutné vypalovat při vyšší teplotě nad  $1600\text{ °C}$  z důvodu využití čistých oxidů, ve vypáleném střepech této směsi se nacházel jak křemen, tak i cristobalit, což je vysokoteplotní modifikace křemene.



Obr. 23: Výsledky RTG difrakční analýzy střepek ze základních směsí F–J

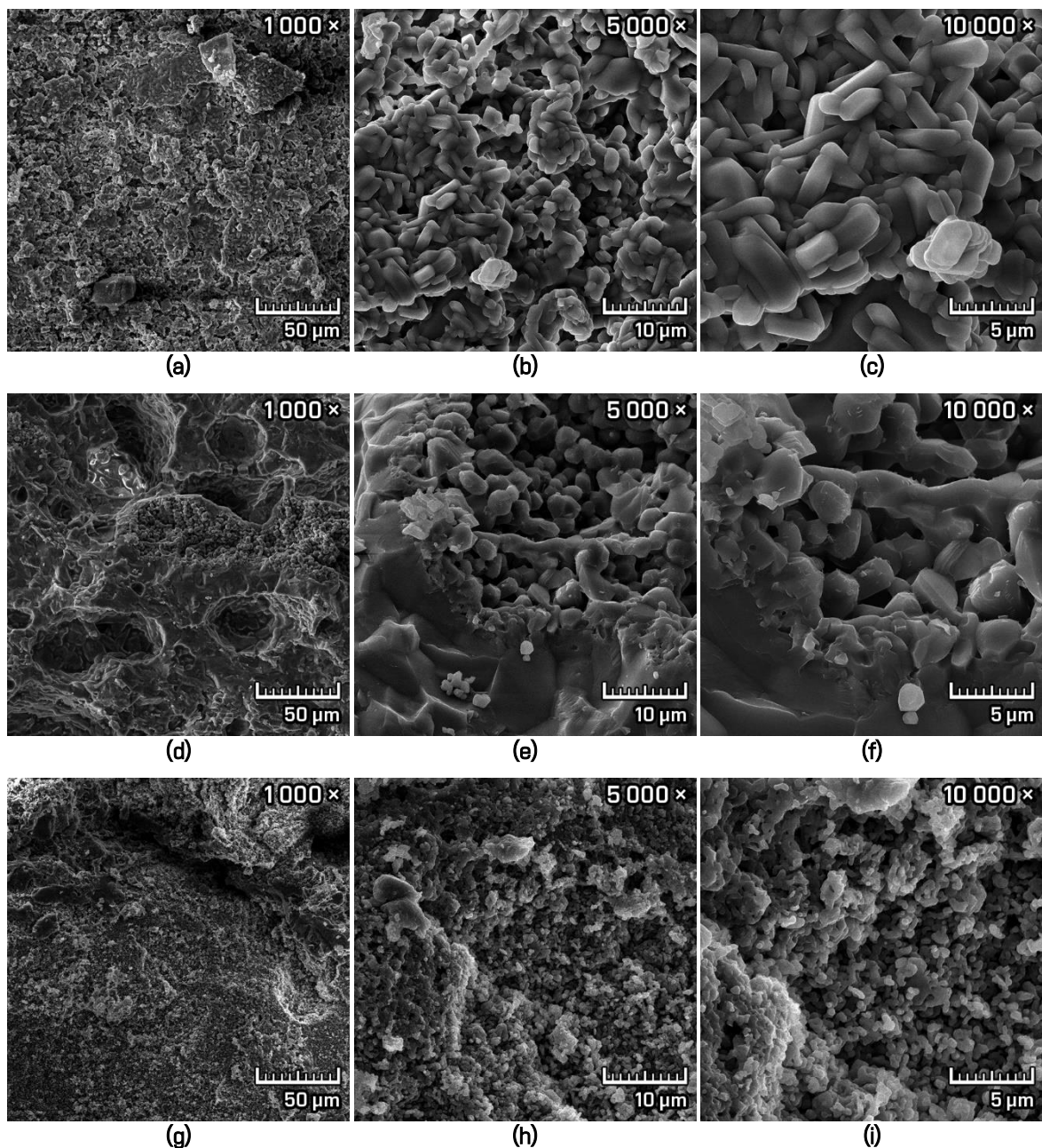
Majoritní krystalickou fází ve střepech směsí F–J byl forsterit, minoritními fázemi byl periklas, enstatit, spinel, monticellit, diopsid, magnetit a amorfni skelná fáze. Přítomnost monticellitu a diopsidu ve střepech směsí H, I a J je zapříčiněná obsahem CaO v použitých vstupních surovinách. Analogicky, přítomnost magnetitu ve střepech směsí H, I a J je způsobená obsahem  $Fe_2O_3$  ve vstupních surovinách. Přítomnost amorfni skelné fáze je dána obsahem tavících oxidů železa a alkálií ve vstupních surovinách a rovněž ve směsi J je obsažen popílek, který obsahuje značnou část amorfni fáze. Kvantitativní zastoupení jednotlivých fází pomocí Rietveldovy metody s využitím vnitřního standardu všech vypálených střepek se nachází v Tab. 29.

Tab. 29: Kvantitativní zastoupení jednotlivých fází ve střepech základních směsí A–J

| Fázové složení<br>[%] | Základní směsi |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                       | A              | B    | C    | D    | E    | F    | G    | H    | I    | J    |
| Forsterit             | 94,2           | 70,2 | 23,9 | 66,7 | 60,2 | 76,8 | 81,4 | 64,9 | 61,7 | 60,5 |
| Enstatit              | –              | 17,3 | 46,5 | –    | –    | –    | 2,4  | –    | –    | –    |
| Periklas              | 3,2            | 12,5 | 13,3 | 18,8 | 26,9 | 12,1 | 6,8  | 17,6 | 22,6 | 7,8  |
| Spinel                | 2,6            | –    | 1,8  | –    | –    | 2,8  | –    | –    | –    | 14,9 |
| Monticellit           | –              | –    | –    | –    | –    | –    | –    | 2,3  | 3,6  | –    |
| Diopsid               | –              | –    | –    | 5,8  | 5,4  | –    | –    | –    | –    | 3,8  |
| Křemen                | –              | –    | 6,7  | –    | –    | –    | –    | –    | –    | –    |
| Cristobalit           | –              | –    | 7,8  | –    | –    | –    | –    | –    | –    | –    |
| Magnetit              | –              | –    | –    | 2,3  | –    | –    | –    | 4,6  | 3,7  | 2,6  |
| Amorfni fáze          | –              | –    | –    | 6,4  | 7,5  | 8,3  | 9,4  | 10,6 | 8,4  | 10,4 |

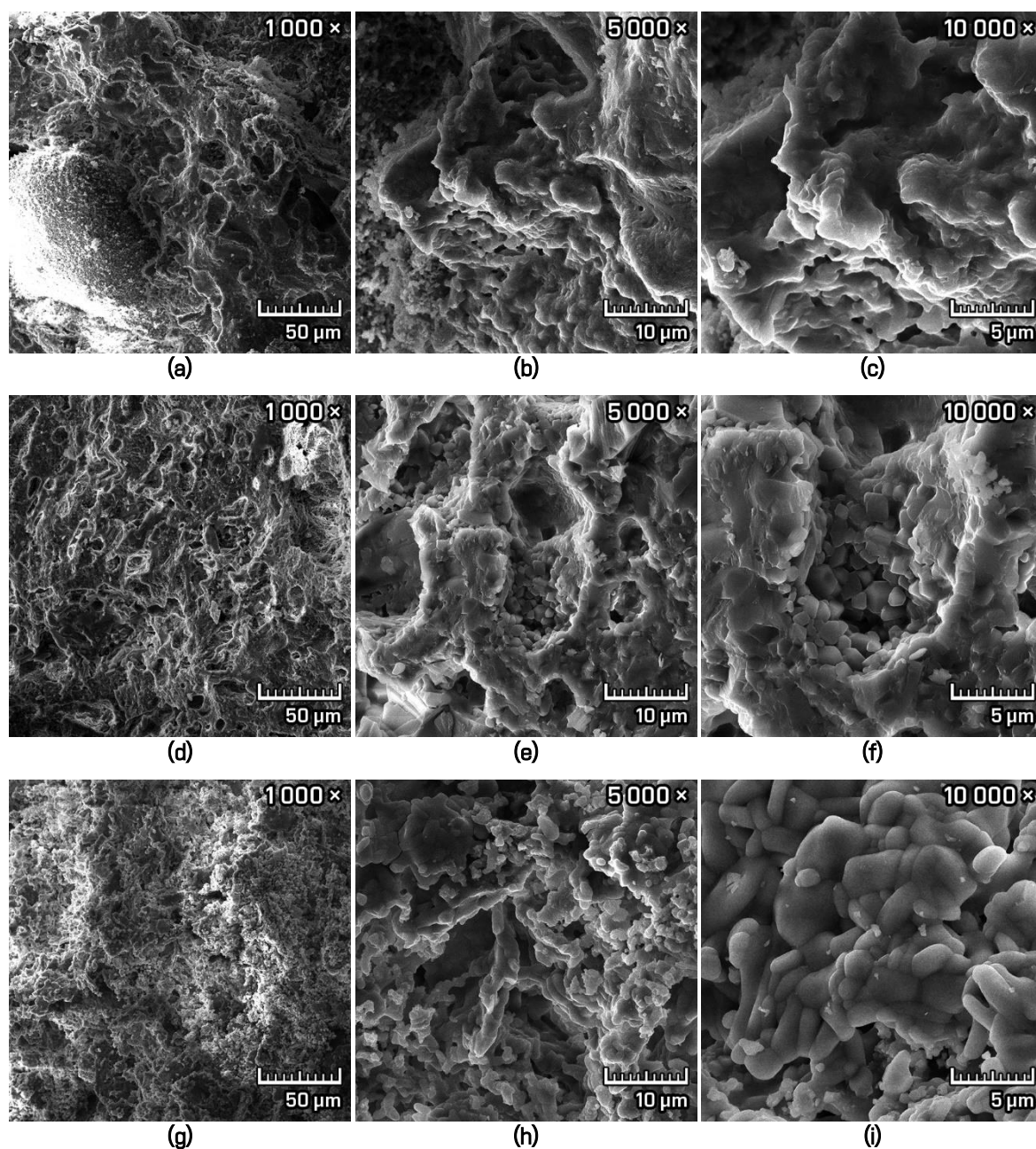
### 3.2.4.2 Analýza mikrostruktury střepů z vypálených základních směsí

Mikrostruktura střepů z navržených základních směsí byla sledována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Z hlediska přehlednosti byly mikrofotografie rozděleny do tří bloků při zvětšeních 1 000×, 5 000× a 10 000×. První blok (Obr. 24a–i) je tvořen mikrofotografiemi střepů ze směsí A–C z vysoce čistých surovin. Druhý blok (Obr. 25a–i) je tvořen mikrofotografiemi střepů ze směsí D–F, které jsou složeny z vysoce čistých surovin a průmyslově využívaných surovin. Třetí blok (Obr. 26a–l) je tvořen mikrofotografiemi střepů ze směsí G–I, které jsou složeny z průmyslově využívaných surovin a směsí J, která navíc obsahuje popílek.



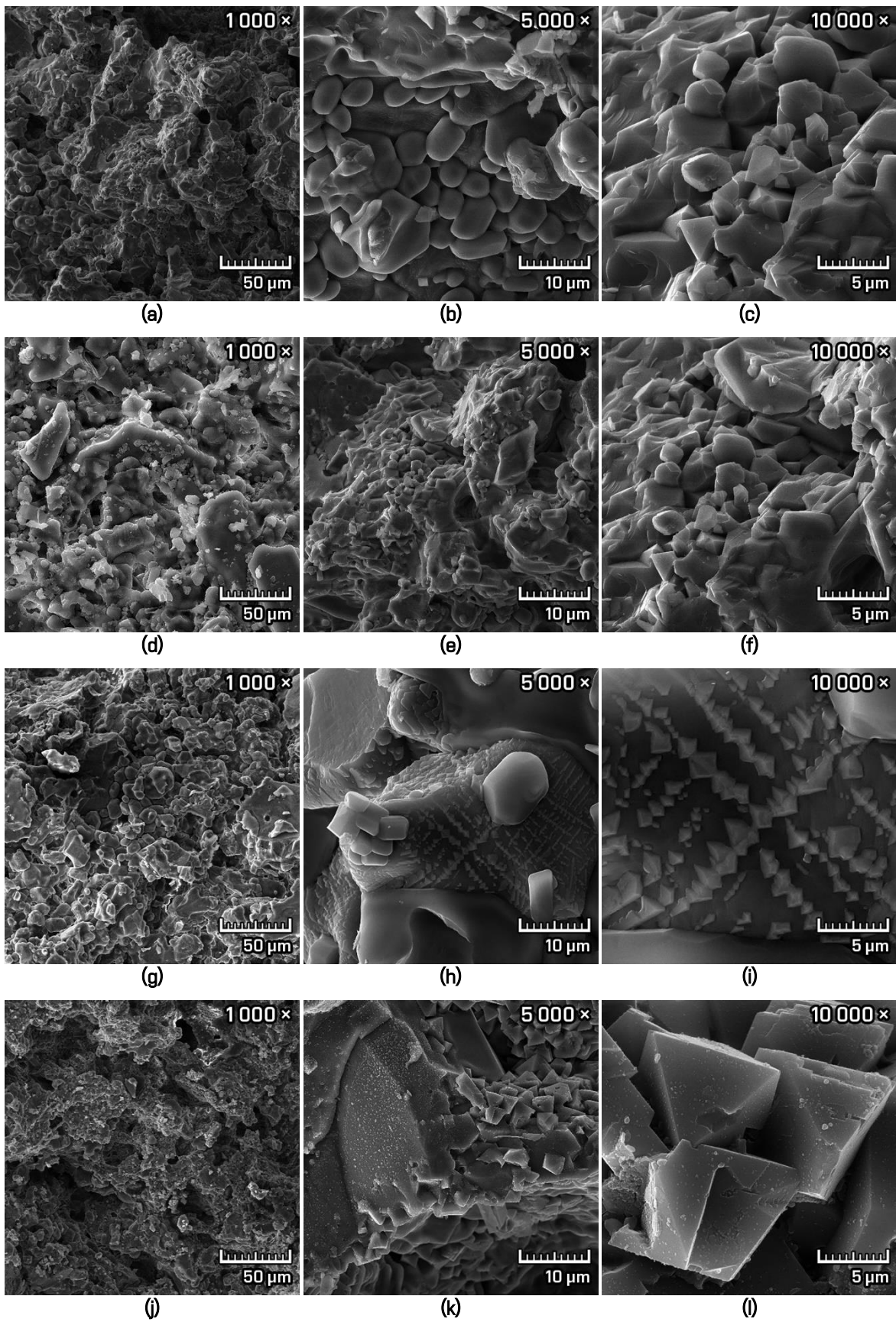
Obr. 24: Mikrofotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu střepů ze směsí A (a, b, c), ze směsí B (d, e, f) a ze směsí C (g, h, i) při různých zvětšeních

Mikrofotografie střepeů ze směsi A a B obsahují poměrně velká forsteritová zrna oválného tvaru, zřetelně viditelná na Obr. 24c, f. Na Obr. 24e, f lze v dolní části rovněž spatřit matrix amorfnní skelné fáze, kterou jsou forsteritová zrna pojena. Forsteritová zrna ve směsi C lze jen těžko odlišit od zrn enstatitu vzhledem k tomu, že oba minerály krystalizují v kosočtverečné soustavě [10]. Tato zrna byla řádově menší, než ve střepech směsi A a B.



Obr. 25: Mikrofotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu střepeů ze směsi D (a, b, c), ze směsi E (d, e, f) a ze směsi F (g, h, i) při různých zvětšeních

Mikrofotografie střepeů směsi D a E obsahovaly forsteritová zrna značně obalena v amorfnní skelné matrici (Obr. 25c, f), větší forsteritová zrna oválného tvaru byla jasně zřetelná pouze ve střepe směsi F (Obr. 25i).



Obr. 26: Mikrofotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu střepek ze směsi G (a, b, c), ze směsi H (d, e, f), ze směsi I (g, h, i) a ze směsi J (j, k, l) při různých zvětšeníh

Forsteritová zrna ve střepu směsi G byla poměrně velká a jasně zřetelná (Obr. 26b), při bližším zvětšení lze rovněž pozorovat tato zrna ukotvená v amorfní skelné matici (Obr. 26c). Obdobný vzhled mikrostruktury byl ve střepu směsi H (Obr. 26d–f), kde lze rovněž pozorovat forsteritová zrna různých velikostí pojena amorfní skelnou maticí. Ve střepu směsi I došlo k vykrytalizování periklasových zrn z amorfní skelné matrice v mřížovitém uspořádání (Obr. 26h, i) ve které jsou rovněž ukotvena i velká forsteritová zrna (Obr. 26h). Ve střepu směsi J došlo k vykrytalizování zrn spinelu, které měly tvar oktaedrů (dvojpyramid) a jsou zřetelné na Obr. 26k, l. Tyto zrna spinelu se nacházely mezi forsteritovými a rovněž pojeny amorfní skelnou maticí.

### 3.2.4.3 Stanovení fyzikálně–mechanických parametrů základních směsí

Základní fyzikálně–mechanické parametry základních směsí dle navržené metodiky etapy I se nacházejí v Tab. 30. Těmito parametry byly nasákavost, objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost, zdánlivá hustota a pevnost v tahu za ohybu.

**Tab. 30:** Naměřené fyzikálně–mechanické parametry základních směsí

| Parametry   | Základní směsi |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|   | A              | B    | C    | D    | E    | F    | G    | H    | I    | J    |
| Nasákavost [%]                                      | 31,7           | 6,4  | 16,6 | 14,2 | 0,8  | 6,7  | 8,2  | 1,9  | 20,9 | 10,6 |
| Zdánlivá pórovitost [%]                             | 46,5           | 15,8 | 27,3 | 31,5 | 2,2  | 15,2 | 18,3 | 6,8  | 41,4 | 23,4 |
| Objemová hmotnost [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] | 1460           | 2370 | 2480 | 2180 | 2690 | 2590 | 2240 | 2560 | 1950 | 2310 |
| Zdánlivá hustota [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]  | 3230           | 2990 | 3060 | 2950 | 3180 | 3040 | 2630 | 2970 | 2660 | 2860 |
| Pevnost v tahu za ohybu [MPa]                       | 4,6            | 18,3 | 9,8  | 12,6 | 29,7 | 20,6 | 18,1 | 23,8 | 8,4  | 16,6 |

Z pohledu nasákavosti se keramické střepy dělí na slinuté při nasákavosti pod 2 % dle ČSN 72 1072 [101], hutné při nasákavosti v intervalu 2–12 % a pórovité při nasákavosti nad 12 %. Z tohoto hlediska byly slinuté pouze střepy směsí E a H, hutné střepy směsí B, F, G a J a všechny ostatní směsi jako pórovité.

Průmyslově vyráběné žárovzdorné tvarovky mívají pórovitost v intervalu 15–20 % pro hutné a 25–35 % pro pórovité/lehčené. Dle těchto informací náleží z pohledu pórovitosti směsi B, E, F, G a H mezi hutné a C, D, a J mezi pórovité. Avšak zvýšením teploty výpalu se střepy směsí zhutňují až do slinutí, čímž se snižuje pórovitost i nasákavost střepů. Vysoká zdánlivá pórovitost a nasákavost směsí A a I je z důvodu využití magnezitu jako vstupní suroviny, jenž má ztrátu žíháním okolo 50 %.

Objemová hmotnost a zdánlivá hustota korelují s nasákavostí a zdánlivou pórovitostí, kdy se snižující se nasákavostí a zdánlivou pórovitostí, objemová hmotnost a zdánlivá hustota rostou. Pórovitá struktura má významný vliv na pevnost v tahu za ohybu, slinuté střepy mají vyšší pevnost v tahu za ohybu než pórovité.

#### 3.2.4.4 Stanovení tepelných a termomechanických parametrů základních směsí

Mezi základní stanovené tepelné a termomechanické parametry na základních směsích patřily trvalé délkové změny v žáru, tedy smrštění výpalem a žárovzdornost směsí, která se stanovovala na zkušebních žároměrkách. Výsledky těchto zkoušek se nacházejí v Tab. 31.

**Tab. 31:** Trvalé délkové změny v žáru a žárovzdornost základních směsí

| Parametry                                  | Základní směsi |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|  | A              | B    | C    | D    | E    | F    | G    | H    | I    | J    |
| Trvalé délkové změny v žáru (smrštění) [%] | 26,4           | 14,1 | 2,3  | 4,8  | 9,2  | 11,7 | 1,4  | 0,8  | 20,2 | 8,2  |
| Žárovzdornost [°C]                         | 1800           | 1565 | 1645 | 1530 | 1670 | 1645 | 1700 | 1715 | 1705 | 1545 |

Na trvalé délkové změny v žáru (smrštění výpalem) má primární vliv ztráta žíháním, sekundární vliv má pórovitost a stupeň slinutí střepu a terciární vliv poté samotná syntéza a krystalizace jiných minerálů, než jsou obsaženy ve vstupních surovinách. Z tohoto hlediska mají nejvyšší smrštění výpalem směsi obsahující magnezit, jenž má vysokou ztrátu žíháním a nejmenší smrštění výpalem mají směsi obsahující suroviny s téměř nulovou ztrátou žíháním.

Nejvyšší žárovzdornost vykazuje směs A tvořená čistým mastkem a magnezitem. Přesnou hodnotu této směsi nebylo možné stanovit v důsledku maximální dosažitelné teploty použité pozorovací pece (1800 °C). Žárovzdornosti nad 1700 °C dosahují směsi H, I a G, jenž jsou tvořeny převážně z olivínu, který obsahuje majoritní podíl forsteritu.

#### 3.2.4.5 Vyhodnocení výsledků I. etapy a výběr surovinových směsí

Z výsledků RTG difrakční analýzy obsahuje nejvíce forsteritu směs A v množství přes 90 %, následují směsi G a F s 81 % a 77 % a poté ostatní směsi s množstvím 60–70 % forsteritu kromě směsi C. Ve všech směsích se nacházelo periklas (3–19 %), což je nezreagovaný oxid hořečnatý, který má však teplotu tavení 2800 °C, tudíž nezhoršuje žárovzdorné vlastnosti. Ve směsích D–J se taktéž nacházelo malé množství amorfní skelné fáze (6–11 %), což bylo způsobeno přítomností tavících oxidů ve vstupních surovinách.

Porovnáním fyzikálně–mechanických parametrů se jako vhodné jeví směsi B, E, F, G, H a J. Což je dáno hutným až slinutým střepem s pórovitostí do 25 %, dostatečnou objemovou hmotností a pevností v tahu za ohybu střepu.

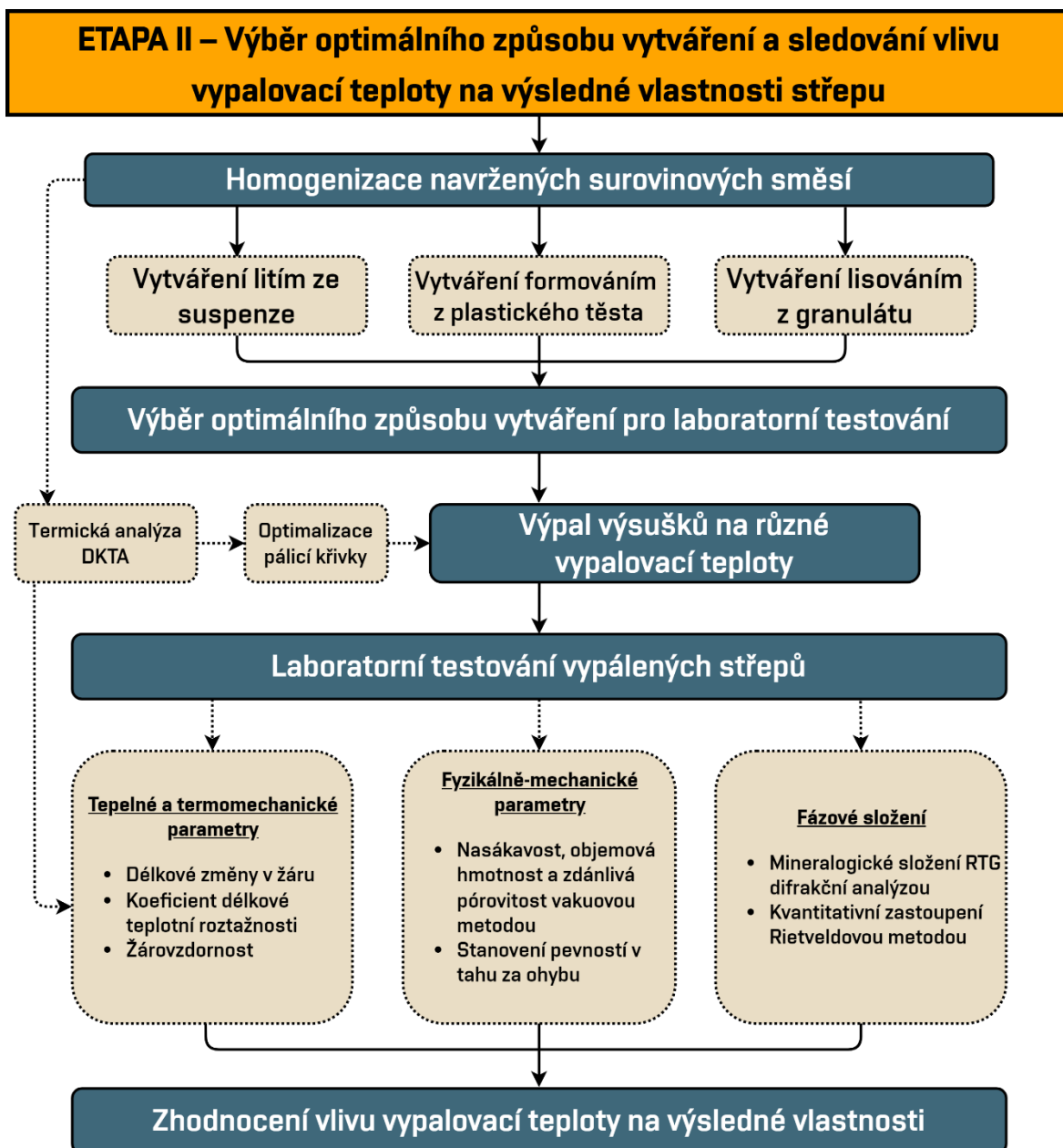
Z pohledu žárovzdornosti a smrštění výpalem mají velmi dobrou žárovzdornost v intervalu 1700–1800 °C směsi A, G, H a I a dobrou žárovzdornost v intervalu 1600–1700 směsi C, E a F. Avšak porovnáním se smrštěním výpalem mají mírné smrštění výrobků v rozmezí do 5 % pouze směsi C, D, G a H.

Porovnáním všech stanovených vlastností se jako optimální jeví směs G, jako perspektivní pro další výzkum lze označit také směsi F, J a B. Vzhledem k podobnosti směsí B a F, jež obě obsahují čistý mastek a liší se jen typem oxidu hořečnatého, kde směs B obsahuje čistý oxid hořečnatý a směs F obsahuje průmyslově využívaný oxid hořečnatý (měkce pálená magnézie), byla pro další etapu vybrána směs F pro přiblížení se vlastnostem průmyslových výrobků. Směsi F, G, J a jejich modifikace byly tedy použity pro další výzkum do následující etapy.

### **3.3 ETAPA II – Výběr optimálního způsobu vytváření a sledování vlivu vypalovací teploty na výsledné vlastnosti střepu**

Druhá etapa disertační práce byla zaměřena na výběr optimálního způsobu vytváření a sledování vlivu vypalovací teploty navržených směsí na výsledné vlastnosti střepů. Nejprve bylo provedeno porovnání tří způsobů vytváření, které se v keramickém průmyslu standardně využívají, a to vytváření litím ze suspenze, vytváření tažením z plastického těsta a vytváření lisováním z granulátu.

Každý způsob vytváření byl ověřen na několika různých směsích vybraných v I. etapě a jejich kombinací a samotný výběr optimálního způsobu vytváření byl proveden porovnáním parametrů v závislosti na vlastnostech a chování směsí při jejich vytváření. Klíčovým parametrem je vytvářecí vlhkost, která úzce souvisí s pórovitostí a hutností výsledného střepu. Druhá polovina II. etapy je věnována sledování vlivu vypalovací teploty, respektive pálící křivky. Schéma postupu řešení etapy II disertační práce je znázorněno na Obr. 27.



Obr. 27: Schéma postupu řešení II. etapy disertační práce

### 3.3.1 Návrh optimalizovaných a vybraných směsí dle výsledků I. etapy

Dle schématu postupu řešení byla vytvořena zkušební tělesa z vybraných směsí třemi různými způsoby, a to vytváření litím ze suspenze, vytváření formováním z plastického těsta a vytváření lisováním z granulátu. Z důvodu zachování rovných podmínek bylo do všech směsí rovněž přidáno 5 hm. % plastické složky – kaolínu Sedlec Ia.

Pro syntézu stechiometrického forsteritu ( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ) je nutná přesná navážka konkrétních surovin pro každou směs. Při návrhu surovinových směsí je taktéž nutno započítat ztráty žíháním všech vstupních surovin. Dle výsledků I. etapy byly vybrány tři surovinové směsi, které dosahovaly dobrých komplexních výsledků, a to směsi F, G a J (Tab. 28). Vytvořenými

kombinacemi jsou tři nové směsi označené FG, GJ a FJ, které obsahují kombinace vstupních surovin základních směsí tak, aby bylo dosaženo optimálního poměru MgO : SiO<sub>2</sub> pro tvorbu forsteritu. Obsah vysokoteplotního popílku Mělník v nových směsích GJ a FJ byl stanoven na 20 hm. % z celkové navážky. Základní surovinové směsi, navržené v rámci této etapy, se nacházejí v Tab. 32.

**Tab. 32:** Složení základních surovinových směsí z vybraných vstupních surovin

| Vstupní suroviny     | Složení směsí [hm. %] |               |               |               |               |               |
|----------------------|-----------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                      | F                     | G             | J             | FG            | GJ            | FJ            |
| Mastek               | 58,46                 | –             | –             | 20,45         | –             | 34,73         |
| Magnezit             | –                     | –             | –             | –             | –             | –             |
| Oxid hořečnatý       | –                     | –             | –             | –             | –             | –             |
| Oxid křemičitý       | –                     | –             | –             | –             | –             | –             |
| Olivín               | –                     | 52,77         | –             | 34,52         | 31,14         | –             |
| Surový magnezit      | –                     | –             | –             | –             | –             | –             |
| Měkce p. magnézie 85 | 36,54                 | 42,23         | 46,62         | 40,03         | 43,89         | 40,27         |
| Ostre p. magnézie 88 | –                     | –             | –             | –             | –             | –             |
| Popílek Mělník       | –                     | –             | 48,38         | –             | 19,98         | 20,00         |
| Kaolín Sedlec Ia     | 5,00                  | 5,00          | 5,00          | 5,00          | 5,00          | 5,00          |
| <b>Suma</b>          | <b>100,00</b>         | <b>100,00</b> | <b>100,00</b> | <b>100,00</b> | <b>100,00</b> | <b>100,00</b> |

Složení surovinových směsí ve II. etapě dle vstupních surovin bylo následující:

- Směs F – čistý mastek, měkce pálená magnézie 85 a kaolín Sedlec Ia
- Směs G – olivín, měkce pálená magnézie 85 a kaolín Sedlec Ia
- Směs J – měkce pálená magnézie 85, popílek Mělník a kaolín Sedlec Ia
- FG – čistý mastek, olivín, měkce pálená magnézie 85 a kaolín Sedlec Ia
- GJ – olivín, měkce pálená magnézie 85, popílek Mělník a kaolín Sedlec Ia
- FJ – čistý mastek, měkce pálená magnézie 85, popílek Mělník a kaolín Sedlec Ia

### 3.3.2 Vytváření zkušebních těles různými způsoby vytváření

Ze zhomogenizovaných surovinových směsí v rotačním homogenizátoru (za sucha) po dobu 24 hodin byly poté vyrobeny zkušební tělesa litím ze suspenze do sádrových forem, formováním z plastického těsta do kovových forem a lisováním granulátu v ocelové formě za pomoci hydraulického lisu.

### 3.3.2.1 Vytváření litím ze suspenze

Navážka zhomogenizované surovinové směsi byla ztekucována přidáním určitého množství vody a stanoveného množství ztekucovadla (superplastifikační přísady), kterým byl polykarboxylát Power Flow 1180 s doporučeným dávkováním 0,2–5,0 %. Běžně se v keramické technologii používají ztekucovadla na bázi výměny kationtů, avšak pro dobré ztekucení je potřeba vyšší množství plastické složky (jíl, kaolín apod.). Vzhledem k velmi nízkému obsahu plastické složky a převahou neplastické složky bylo proto zvoleno ztekucovadlo na bázi ochranných koloidů, které kolem jednotlivých částic vytvářejí ochranný obal [18].

Pro zajištění stability a optimální viskozity každé surovinové směsi byla otestována jejich schopnost téct pomocí Fordova pohárku. Optimální viskozitu také udává parametr litrová hmotnost, kdy je viskozita suspenze na minimu, suspenze obsahuje maximální obsah pevných částic za současného minimálního obsahu vody. Optimální hodnota litrové hmotnosti je zhruba 1600–1800 g·l<sup>-1</sup>. Důležitým parametrem u licích suspenzí je také jejich tixotropie, což je reologická vlastnost určitých suspenzí, které jsou za statických podmínek husté s vyšší viskozitou, ale po zamíchání či protřepání se její viskozita sníží a suspenze má vyšší schopnost téct [2; 18]. Tab. 33 obsahuje naměřené hodnoty a výsledné vlastnosti licích suspenzí připravených z navržených surovinových směsí.

**Tab. 33:** Naměřené hodnoty a výsledné vlastnosti licích suspenzí

| Vlastnosti suspenzí   | Označení směsí |      |      |      |      |      |
|---|----------------|------|------|------|------|------|
|   | F              | G    | J    | FG   | GJ   | FJ   |
| Množství přidaného ztekucovadla na hmotnost suché směsi [%] | 3,3            | 2,7  | 3,5  | 3,3  | 4,0  | 4,5  |
| Množství přidané vody na hmotnost suché směsi [%]           | 60             | 55   | 80   | 60   | 75   | 95   |
| Litrová hmotnost suspenze [g·l <sup>-1</sup> ]              | 1690           | 1580 | 1535 | 1670 | 1490 | 1325 |

Suspenze vytvořené ze směsí obsahujících mastek (F, FG, FJ) vykazovaly tixotropní chování suspenze, jenž je pro výrobu litím ze suspenze nežádoucí z důvodu horšího vyplnění sádrových forem. Pro suspenze vytvořené ze směsí obsahujících vysokoteplotní popílek (J, GJ, FJ) bylo potřeba vyšší množství vody, což má negativní vliv na výslednou pórovitost a délkové změny výpalem.

### 3.3.2.2 Vytváření formováním z plastického těsta

Po homogenizaci surovinových směsí po dobu 24 hodin v rotačním homogenizátoru bylo do každé směsi přidáno různé množství vody tak, aby bylo vytvořeno těsto s pracovní vlhkostí o deformačním poměru  $0,55 \pm 0,05$ , který se stanovuje na Pfefferkornově přístroji podle ČSN 72 1074 [37].

Vzhledem k tomu, že byla vyráběna plastická těsta z neplastických surovin, byla za optimální deformační poměr brána hodnota v intervalu 0,5–0,6 a současně byl brán zřetel na chování těsta při formování tak, aby nedocházelo k trhání povrchu při seřezávání. Tab. 34 obsahuje naměřené hodnoty a výsledné vlastnosti plastických těst připravených z navržených surovinových směsí.

Tab. 34: Naměřené hodnoty a vlastnosti plastických těst

| Vlastnosti plastických těst                       | Označení směsí |      |      |      |      |      |
|---|----------------|------|------|------|------|------|
|   | F              | G    | J    | FG   | GJ   | FJ   |
| Množství přidané vody na hmotnost suché směsi [%] | 32,0           | 17,0 | 30,0 | 23,0 | 21,0 | 29,0 |
| Deformační poměr [–]                              | 0,56           | 0,53 | 0,57 | 0,58 | 0,54 | 0,50 |

Pro směsi obsahující mastek nebo vysokoteplotní popílek bylo potřeba vyšší množství přidané vody při srovnatelném deformačním poměru, a to z důvodu obalení vyššího podílu velmi jemných částic a jejich vyššímu měrnému povrchu. Množství přidané vody bylo v intervalu 17–32 % k vytvoření plastických těst o deformačním poměru 0,50–0,58.

### 3.3.2.3 Vytváření lisováním z granulátu

Nejprve se navržené surovinové směsi po dobu 24 hodin zhomogenizovaly v rotačním homogenizátoru, a poté se ovlhčily stanoveným množstvím vody. Následně se ovlhčená směs opět nechala zhomogenizovat v uzavřené nádobě po dobu 60 minut pro rovnoměrné rozložení vlhkosti. Směs se poté protlačila sítím s otvory o velikosti 1 mm, aby vznikl homogenní zavlhlý granulát. Tento granulát se poté dávkoval hmotnostně do ocelové formy, která se poté zatížila v hydraulickém lisu jednostranným zatížením tlakem 30 MPa dvoustupňově s odvodušněním směsi. Optimální lisovací vlhkost byla stanovena dle nejvyšší hutnosti výlisků, jenž byla určena porovnáním objemových hmotností vysušených výlisků. Optimální lisovací vlhkost by měla být rovna kritické lisovací vlhkosti což je vlhkost, při které voda zaplní všechny mezery mezi zrny ve směsi. Pokud je lisovací vlhkost vyšší než kritická, dochází ke zvětšení objemu výlisků v důsledku nestlačitelnosti vody a

následně po vysušení vzniká pórovitější struktura. Pokud je lisovací vlhkost nižší než kritická, zvýší se tření mezi zrny směsi při lisování a tím dochází ke snížení lisovacího tlaku, což má za následek pokles hutnosti výlisků [2; 18]. Tab. 35 obsahuje naměřené hodnoty směsí lisovaných z granulátu.

**Tab. 35:** Hodnoty objemových hmotností výlisků při různé lisovací vlhkosti

| Vlastnosti výlisků                          | Označení směsí |      |      |      |      |      |
|---|----------------|------|------|------|------|------|
|   | F              | G    | J    | FG   | GJ   | FJ   |
| Objemová hmotnost při 6% lisovací vlhkosti  | 1777           | 1964 | 1837 | 1801 | 1892 | 1795 |
| Objemová hmotnost při 9% lisovací vlhkosti  | 1748           | 1947 | 1794 | 1793 | 1900 | 1816 |
| Objemová hmotnost při 12% lisovací vlhkosti | 1805           | 1993 | 1872 | 1876 | 1927 | 1822 |

Z pohledu optimální lisovací vlhkosti dosahovaly nejvyšší hutnosti, a tedy objemové hmotnosti, výlisky obsahující 12 % vlhkosti při lisování. Objemová hmotnost vysušených výlisků s 12 % vlhkosti byla v rozmezí 1805–1990 kg·m<sup>-3</sup>.

### 3.3.3 Výběr optimálního způsobu vytváření pro laboratorní testování

Při vytváření litím ze suspenze dochází k velmi dobré homogenizaci surovinových směsí v důsledku míchání směsí, avšak ve směsích s mastkem docházelo k tixotropnímu chování směsí v důsledku využití velmi jemně mletého mastku, což způsobilo horší plnění sádrových forem. U ostatních navržených směsí bylo zapotřebí vyšší množství vody pro vytvoření tekuté suspenze o optimální viskozitě, avšak toto vyšší množství vody se poté projevilo při vysušování zkušebních vzorků jejich dlouhou dobou sušení v důsledku přesycení sádrových forem vodou a vysokým smrštěním až popraskáním některých vzorků.

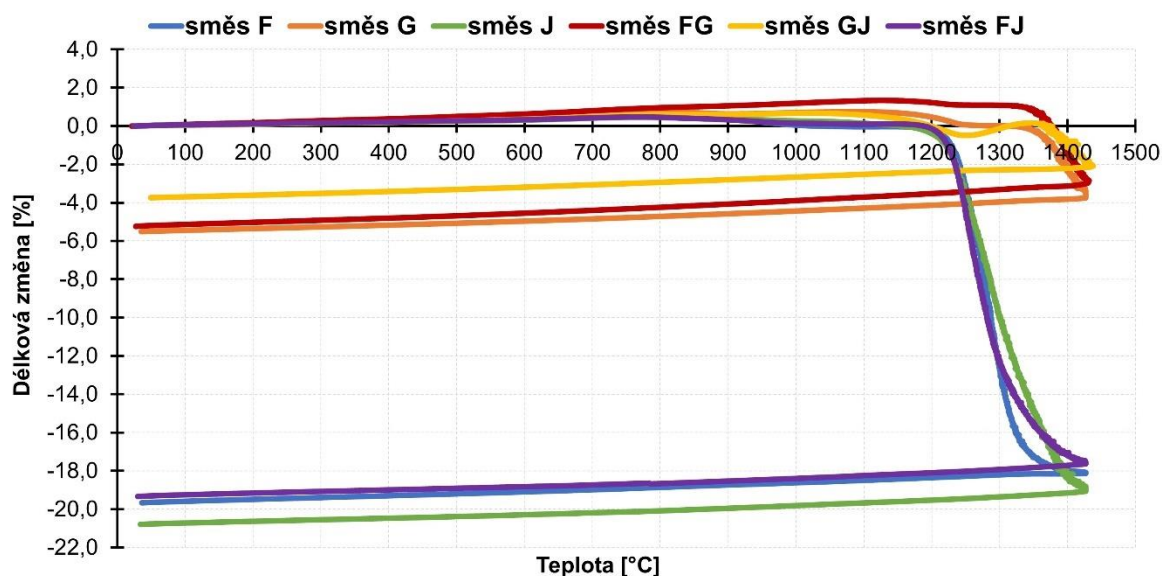
Při vytváření formováním z plastického těsta je pro dobrou homogenitu nutná prvotní suchá homogenizace směsí. Množství přidané vody bylo v intervalu 17–32 %, což je v korelaci s vlhkostí plastických těst vytvářených z plastických látek. Vzhledem k vrstevnaté struktuře mastku docházelo v těchto směsích ke zlepšení plasticity těst obdobně jako v jílovitých materiálech. V důsledku velmi jemného mletí vstupních surovin a přídavku 5 % kaolínu bylo možné vytvořit ze všech směsí (obsahujících převážně neplastické složky) hmotu s plastickým chováním, která šla poměrně snadno tvarovat do kovových forem.

Při vytváření lisování z granulátu měly nejvyšší objemovou hmotnost, tedy hutnost výlisky s vlhkostí 12 %. S rostoucí vlhkostí je rovněž zapotřebí nižší lisovací tlak z důvodu nižšího odporu směsi při lisování. Ve směsích s mastkem docházelo k relaxaci napětí po vytlačení výlisků z formy, čímž došlo ke zvětšení objemu ve směru lisování v důsledku vrstevnaté struktury mastku. Při výpalu v těchto směsích došlo k rozlískování struktury (horizontálního vrstvení) a tím i porušení celistvosti vzorků. V ostatních směsích, které obsahovaly převážně neplastické složky měly výlisky velmi malou pevnost a snadno se lámaly, obzvláště po vysušení.

V praxi se forsteritová keramika vyrábí převážně pístovým lisováním, horkým litím pod tlakem, vibrolisováním či mžikovým dusáním, případně po plastifikaci 2–8 % jílovitou složkou je lze tvarovat i na vakuovém šnekovém lisu [2; 4]. Vzhledem ke komplikacím spojeným s lisováním z granulátu a absenci potřebného vhodného vybavení pro horké lití, vibrolisováním či mžikové dusání byla pro další etapy zvolena výroba formováním z plastického těsta, jenž se nejvíce blíží průmyslové výrobě a lze ji rovněž aplikovat v laboratorním měřítku při současné možnosti rychlé výroby sad zkušebních těles.

### 3.3.4 Dilatačně–kontrakční termická analýza navržených směsí

Pro stanovení pálicí křivky a její optimalizaci je důležité znát rozměrové chování vzorků, které kopírují křivku z dilatačně–kontrakční termické analýzy (DKTA). Vysušené vzorky ze zkušebních směsí byly změřeny a umístěny do komory dilatometrické pece a poté zahřívány rychlostí  $5 \pm 0,5$  °C/min do 1430 °C. Přesný postup zkoušky je popsán v ČSN 72 1083. Naměřené DKTA křivky se nacházejí na Obr. 28.



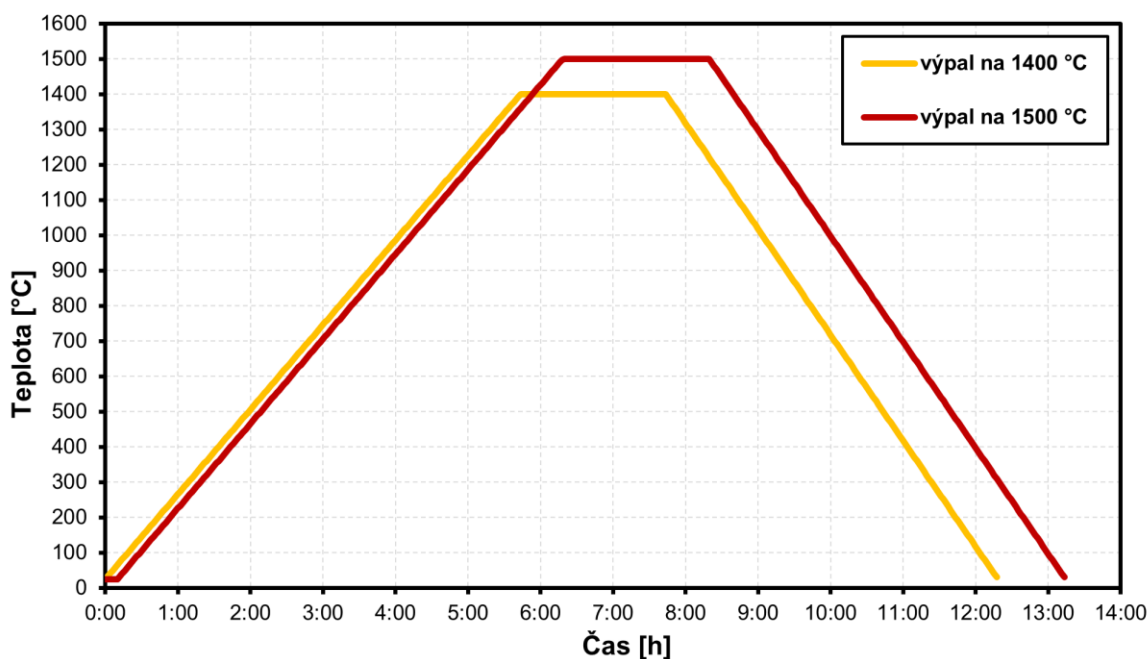
Obr. 28: DKTA analýza surovinových směsí z II. etapy

Smrštění výpalem u střepeů směsí obsahujících mastek (F, FJ) bylo poměrně vysoké, a to okolo 20 %, kromě střepeů směsi FG, která obsahovala menší podíl mastku. Stejně vysokého smrštění dosáhl i střepeů směsi J s vysokoteplotním popílkem Mělník. Toto vysoké smrštění výpalem je způsobeno jednak ztrátou žíháním mastku (6,5 %) a také postupným snižováním porovitosti v důsledku zhutňování a slinování střepeů. Z pohledu teploty výpalu by teplota 1400 °C měla být dostatečná pro zhutnění a slinutí střepeů u těchto směsí.

Střepeů směsí G, FG a GJ obsahující převážně olivín a měkce pálenou magnézii (MgO) mělo poměrně malé smrštění výpalem s hodnotou v intervalu 3,7–5,5 %. Nižší smrštění těchto směsí je dáno nízkou ztrátou žíháním (do 1 %), tudíž výsledné smrštění je pouze výsledkem snižování porozity střepeů v důsledku jejich zhutňování a slinování. Z pohledu teploty výpalu je možné ji u těchto směsí zvýšit. Z důvodu ponechání dostatečné doby pro syntézu forsteritu reakcí v pevné fázi byla navržena izotermická výdrž při maximální teplotě na 120 minut pro všechny směsi.

### 3.3.5 Výpal vzorků na různé vypalovací teploty

Vyhodnocením výsledku dilatačně–kontrakční termické analýzy byly vysušené zkušební vzorky, připravené z plastického těsta, poté vypáleny v běžné atmosféře při maximálních teplotách 1400 °C a 1500 °C s izotermickou dobou výdrže 120 min při maximální teplotě, konstantním teplotním nárůstem 4 °C/min a pozvolným chlazením. Uvedené teplotní režimy se nachází jako pálicí křivky na Obr. 29.



Obr. 29: Pálicí křivky výpalu na 1400 °C a 1500 °C ve II. etapě

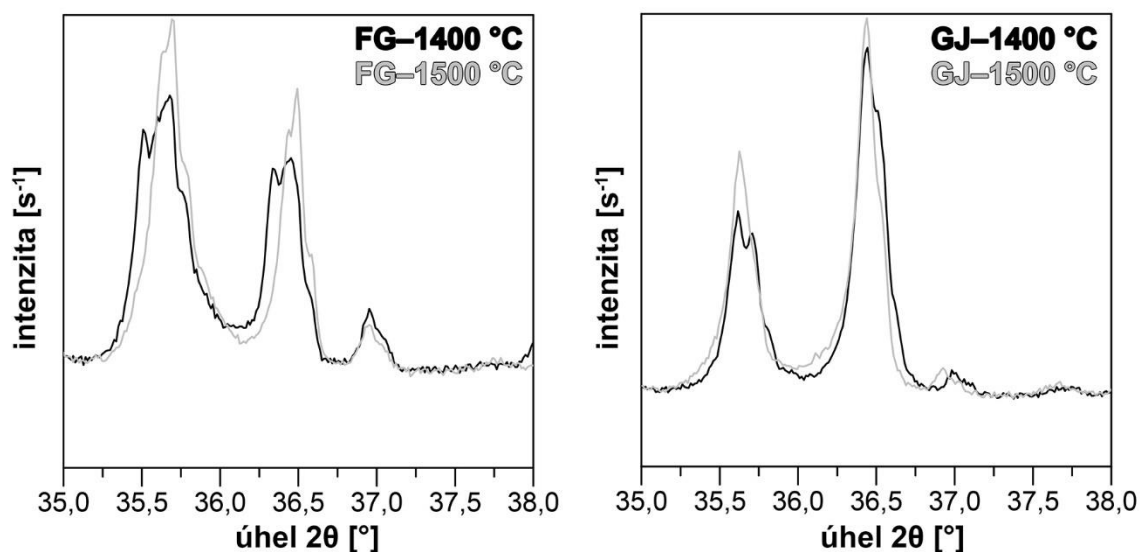
### 3.3.6 Laboratorní testování vypálených střeptů ze surovinových směsí

Vypálená zkušební tělesa ze surovinových směsí navržených ve II. etapě byly vypáleny dle navržených pálících křivek v předchozí kapitole. Jednotlivé sady zkušebních vzorků byly poté podrobeny následujícím zkouškám:

- Stanovení fázového složení pomocí RTG difrakční analýzy
- Stanovení kvantitativního zastoupení fází pomocí Rietveldovy metody
- Stanovení nasákavosti, objemové hmotnosti a zdánlivé pórovitosti vakuovou metodou (ČSN EN 993-1)
- Stanovení pevnosti v tahu za ohybu (ČSN EN 993-6)
- Stanovení délkových změn v žáru (ČSN EN 993-10)
- Stanovení koeficientu délkové teplotní roztažnosti (ČSN EN 993-19)
- Stanovení žárovzdornosti (ČSN EN 993-12)

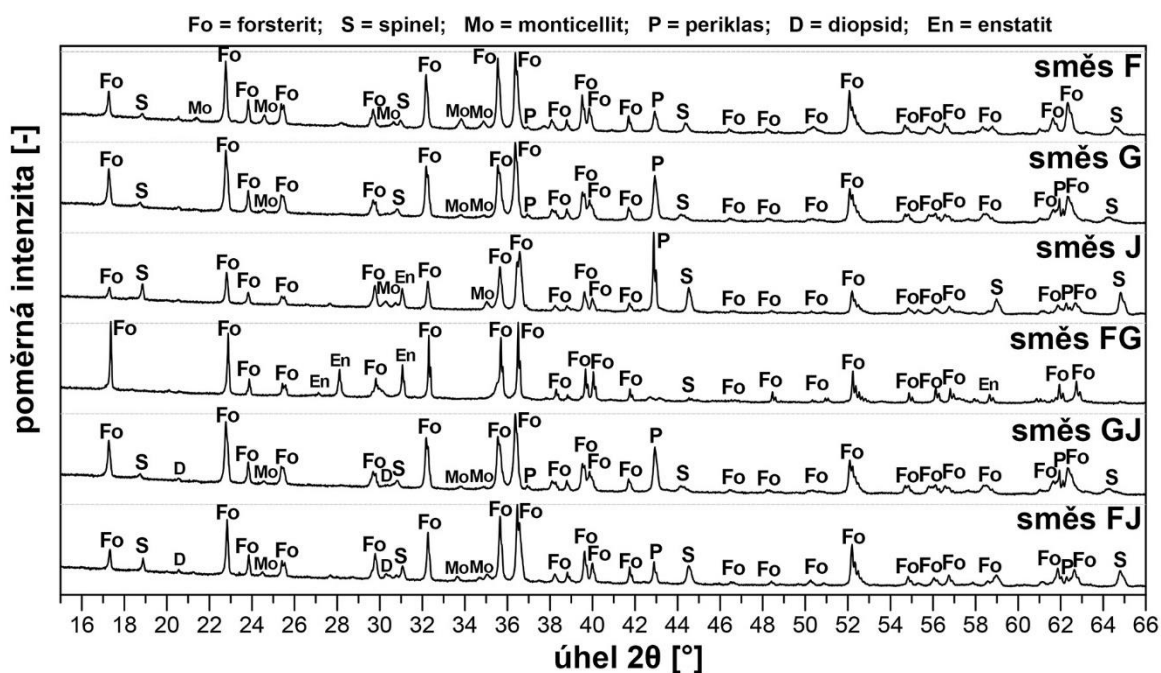
#### 3.3.6.1 Analýza fázového složení střeptů z navržených směsí ve II. etapě

Fázové složení vypálených surovinových směsí v rámci II. etapy bylo stanoveno pomocí rentgenové difrakční analýzy. Vyhodnocením a porovnáním difraktogramů směsí vypálených při 1400 °C a 1500 °C bylo zjištěno, že difrakční linie střeptů z jednotlivých směsí jsou téměř srovnatelné, pouze došlo k mírnému zvýšení intenzity peaků. Pro srovnání se na Obr. 30 nachází výřezy difraktogramů směsí FG a GJ vypálených při 1400 °C (černá linie) a 1500 °C (šedá linie) v rozmezí úhlu  $2\theta$  v intervalu 35,0–38,0°, což je interval s maximální intenzitou peaku forsteritu (36,44°) a jeho 79% intenzitou peaku (35,62°). V těchto výřezech lze spatřit peaky periklasu s 11% intenzitou peaku v 36,94° úhlu  $2\theta$ .



Obr. 30: Porovnání výřezů difraktogramů směsí FG a GJ vypálených při 1400 °C a 1500 °C

Z důvodu vysoké podobnosti difraktogramů směsí vypálených při 1400 °C a 1500 °C obsahuje Obr. 31 pouze difraktogramy všech navržených směsí vypálených při 1500 °C, jenž vykazovaly vyšší intenzitu peaků pro porovnání všech směsí mezi sebou.



Obr. 31: Vyhodnocené difraktogramy z RTG difrakční analýzy navržených směsí ve II. etapě

Ve všech vypálených střepech z navržených směsích se nacházel majoritní podíl forsteritu a minoritní podíl periklasu. Ve střepech směsí J a FG byl nalezen enstatit, ve směsích F, G, J, GJ a FJ spinel, ve směsích F, G, GJ a FJ monticellit, ve směsích GJ a FJ diopsid, ve směsi F magnetit, ve směsi FG magnesioferit a ve všech směsích také amorfní skelná fáze. V žádném z vypálených střepech ze směsí obsahujících vysokoteplotní popílek (J, GJ a FJ) nebyl identifikován mullit, což značí, že všechna aluminosilikátová fáze z popílku se rozložila na primární oxidy  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v důsledku působení tavicích oxidů a tyto primární oxidy poté reagovaly s oxidem hořečnatým za tvorby forsteritu a spinelu.

Podíl forsteritu ve všech vypálených střepech (mimo střepech ozn. J) byl vysoký s hodnotou mezi 70–80 % (Tab. 36). Spinel se nacházel ve větším množství ve střepech vytvořených ze směsí J, GJ a FJ obsahujících vysokoteplotní popílek, jenž obsahuje značné množství  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Vznik monticellitu a diopsidu je dán obsahem CaO ve vstupních surovinách, jejich podíl je však poměrně malý. Nejvyšší obsah tavicích oxidů železa a alkálií je obsažen v popílku, a tedy s rostoucím podílem popílku ve směsi roste i obsah amorfní skelné fáze v důsledku vzniku taveniny, avšak tento nárůst není příliš vysoký.

**Tab. 36:** Fázové složení vzorků vypálených při 1400 °C

| Fázové složení [%]   | Označení směsí |      |      |      |      |      |
|--|----------------|------|------|------|------|------|
|  | F              | G    | J    | FG   | GJ   | FJ   |
| Forsterit – $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$                 | 79,6           | 75,5 | 45,4 | 77,8 | 70,6 | 71,4 |
| Enstatit – $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$                   | –              | –    | 6,7  | 11,3 | –    | –    |
| Periklas – $\text{MgO}$                                    | 6,3            | 11,1 | 13,7 | 0,6  | 8,1  | 4,3  |
| Spinel – $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$            | 3,5            | 3,2  | 21,3 | –    | 10,8 | 11,3 |
| Monticellit – $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ | 6,4            | 7,3  | –    | –    | 2,7  | 3,1  |
| Diopsid – $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$   | –              | –    | –    | –    | 2,2  | 3,8  |
| Magnetit – $\text{Fe}_2\text{O}_3$                         | 1,5            | –    | –    | –    | –    | –    |
| Magnesioferit – $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$     | –              | –    | –    | 4,9  | –    | –    |
| Amorfní skelná fáze – $\text{SiO}_2$                       | 2,7            | 2,9  | 12,9 | 5,4  | 5,6  | 6,1  |

Fázové složení zkoušených střepek vypálených při 1500 °C bylo téměř srovnatelné s fázovým složením střepek vypálených při 1400 °C. Došlo pouze k mírnému nárůstu podílu amorfní skelné fáze o jednotky procent a mírné změně (do 5 %) v zastoupení jednotlivých minerálů, což může být způsobeno chybou měření a aproximací Rietveldovou metodou.

### 3.3.6.2 Stanovení fyzikálně–mechanických parametrů směsí ve II. etapě

Základní fyzikálně–mechanické parametry navržených směsí ve II. etapě vypálených při 1400 °C se nacházejí v Tab. 37 a vypálených při 1500 °C v Tab. 38. Těmito parametry byly nasákavost, objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost, zdánlivá hustota a pevnost v tahu za ohybu.

**Tab. 37:** Fyzikálně–mechanické parametry vzorků z navržených směsí ve II. etapě po výpalu na 1400 °C

| Parametry   | Označení směsí |      |      |      |      |      |
|---|----------------|------|------|------|------|------|
|   | F              | G    | J    | FG   | GJ   | FJ   |
| Nasákavost [%]                                      | 3,4            | 12,6 | 2,6  | 10,7 | 12,8 | 6,5  |
| Zdánlivá pórovitost [%]                             | 10,5           | 22,9 | 8,2  | 21,7 | 27,2 | 16,3 |
| Objemová hmotnost [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] | 2630           | 2320 | 2710 | 2450 | 2090 | 2520 |
| Zdánlivá hustota [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]  | 3090           | 2790 | 3120 | 2970 | 2670 | 2860 |
| Pevnost v tahu za ohybu [MPa]                       | 23,8           | 12,7 | 24,8 | 18,7 | 17,6 | 22,8 |

**Tab. 38:** Fyzikálně–mechanické parametry vzorků z navržených směsí ve II. etapě po výpalu na 1500 °C

| Parametry   | Označení směsí |      |      |      |      |      |
|---|----------------|------|------|------|------|------|
|   | F              | G    | J    | FG   | GJ   | FJ   |
| Nasákavost [%]                                      | 1,2            | 5,5  | 7,2  | 7,5  | 5,2  | 4,3  |
| Zdánlivá pórovitost [%]                             | 6,6            | 11,2 | 14,6 | 16,2 | 19,3 | 15,8 |
| Objemová hmotnost [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] | 2680           | 2510 | 2640 | 2570 | 2490 | 2580 |
| Zdánlivá hustota [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]  | 3130           | 3040 | 3080 | 3060 | 2960 | 2930 |
| Pevnost v tahu za ohybu [MPa]                       | 24,9           | 19,4 | 17,8 | 21,4 | 22,7 | 21,7 |

Z hlediska nasákavosti lze zařadit při výpalu na 1400 °C všechny směsi kromě G a GJ na hutné, jejichž nasákavost je v intervalu 2–12 %. Výpalem na 1500 °C jsou již všechny střepy ze surovinových směsí hutné a střepy směsi F již slinuté. Nasákavost střepů vypálených při teplotě 1500 °C byla poměrně nízká v intervalu 1,2–7,5 %.

Zdánlivá pórovitost vypálených střepů je v korelaci s jejich nasákavostí. Zdánlivá pórovitost směsí vypálených při 1400 °C byla v intervalu 8,2–27,2 % a při výpalu na 1500 °C byla v intervalu 6,6–19,3 %. U všech střepů (kromě J) došlo ke snížení zdánlivé pórovitosti, u střepu ze směsi J došlo pravděpodobně ke vzniku sekundární pórovitosti.

Objemová hmotnost a zdánlivá hustota jsou v korelaci na nasákavosti střepů z jednotlivých směsí. Se snižující se nasákavostí střepu roste jejich objemová hmotnost a zdánlivá hustota. S vyšší teplotou výpalu došlo k mírnému nárůstu jak objemových hmotností, tak zdánlivých hustot střepů. Výjimkou je střep směsi J, u které došlo k mírnému poklesu objemové hmotnosti a zdánlivé hustoty v důsledku vzniku sekundární pórovitosti.

Pevnost v tahu za ohybu lze u všech zkoušených vypálených střepů označit za dostatečnou jak při teplotě 1400 °C s hodnotami v intervalu 12,7–24,8 MPa, tak při teplotě 1500 °C s hodnotami v intervalu 17,8–24,9 MPa.

### 3.3.6.3 Stanovení tepelných a termomechanických parametrů střepů ve II. etapě

Tepelnými a termomechanickými parametry stanovenými na vypálených směsích ve II. etapě bylo smrštění výpalem, koeficient délkové teplotní roztažnosti a žárovzdornost, jež se stanovovala na zkušebních žároměrkách. Výsledky těchto zkoušek se nacházejí v Tab. 39.

**Tab. 39:** Tepelné a termomechanické parametry směsí navržených ve II. etapě

| Označení směsí | Teplota výpalu [°C] | Smrštění výpalem [%] | Koeficient délkové teplotní roztažnosti $\alpha_{20-500\text{ °C}}$ [K <sup>-1</sup> ] | Žárovzdornost [°C] |
|----------------|---------------------|----------------------|--|--------------------|
| F              | 1400                | 16,9                 | $10,47 \times 10^{-6}$   | 1665               |
|                | 1500                | 20,7                 | $10,32 \times 10^{-6}$   | 1670               |
| G              | 1400                | 4,8                  | $10,65 \times 10^{-6}$   | 1710               |
|                | 1500                | 6,2                  | $10,81 \times 10^{-6}$   | 1720               |
| J              | 1400                | 19,4                 | $9,26 \times 10^{-6}$  | 1535               |
|                | 1500                | 23,5                 | $8,86 \times 10^{-6}$  | 1520               |
| FG             | 1400                | 3,9                  | $10,72 \times 10^{-6}$   | 1705               |
|                | 1500                | 6,1                  | $10,39 \times 10^{-6}$   | 1725               |
| GJ             | 1400                | 3,2                  | $9,91 \times 10^{-6}$  | 1695               |
|                | 1500                | 5,5                  | $9,87 \times 10^{-6}$  | 1705               |
| FJ             | 1400                | 17,3                 | $9,74 \times 10^{-6}$  | 1675               |
|                | 1500                | 20,7                 | $9,59 \times 10^{-6}$  | 1665               |

Hodnoty smrštění výpalem korelují s výsledky DKTA analýzy, směsi F, J a FJ obsahují mastek jenž má ztrátu žiháním 6,5 %, anebo vysokoteplotní popílek, který společně s obsahem tavících oxidů v ostatních vstupních surovinách urychlil slínání a zhutňování těchto střepů. Smrštění výpalem u střepů z těchto směsí bylo poměrně vysoké s hodnotami 16,9–23,5 % a s vyšší teplotou výpalu nadále rostlo. Smrštění výpalem u střepů ze směsí G, FG a GJ bylo poměrně nízké s hodnotami 3,2–6,2 % a rovněž s vyšší teplotou výpalu rostlo.

Koeficienty délkové teplotní roztažnosti byly vypočítány z chladících křivek DKTA analýzy. Jejich hodnota se pohybovala v rozmezí daném literaturou  $(9-11) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [2]. U střepu ze směsí obsahujících vyšší množství spinelu (J, GJ, FJ) došlo k mírnému poklesu tohoto koeficientu z důvodu nižšího koeficientu teplotní roztažnosti spinelu ( $7,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), než má forsterit [102].

Nejvyšší žárovzdornosti dosahovaly žároměrky vytvořené ze směsí G, FG a GJ s hodnotami 1695–1725 °C. Žárovzdornost směsí F a FJ byla rovněž poměrně dobrá s hodnotami v intervalu 1665–1675 °C. Žárovzdornost směsi J dosahovala nejnižších hodnot v rozmezí 1520–1535 °C. Žárovzdornost je závislá na množství tavících oxidů ve směsi, množství vzniklé amorfní fáze a také podíl minerálů nesoucích žárovzdorné vlastnosti jako forsterit, periklas a spinel.

### 3.3.7 Zhodnocení vlivu vypalovací teploty na výsledné vlastnosti

V rámci II. etapy byl sledován vliv vypalovací teploty na výsledné vlastnosti surovinových směsí po výpalu. Zvolenými vypalovacími teplotami byly 1400 °C a 1500 °C, pro obě vypalovací teploty byla zvolena stejná doba výdrže 2 hodiny a stejný teplotní nárůst 5 °C/min. Z pohledu vlivu vypalovací teploty na fázové složení byl tento vliv poměrně zanedbatelný, obsah jednotlivých fází se příliš nelišil, došlo ke změně v poměru fází do 5 %, přičemž tato změna mohla být také způsobena chybou měření.

Vliv vypalovací teploty na fyzikálně–mechanické parametry byl znatelný. S vyšší teplotou výpalu klesla nasákavost a zdánlivá pórovitost v důsledku zhutňování a slinování střepů, čímž vzrostla jejich objemová hmotnost, zdánlivá hustota a pevnost v tahu za ohybu.

S vyšší teplotou výpalu došlo k většímu smrštění výpalem, což bylo taktéž způsobeno zhutňováním a slinováním střepů. Vyšší vypalovací teplota neměla výrazný vliv na koeficienty délkové teplotní roztažnosti. Vyšší vypalovací teplota měla rovněž pouze minimální vliv na žárovzdornost směsí, došlo k mírnému nárůstu žárovzdornosti kromě směsí J a FJ, kde došlo k mírnému poklesu v důsledku vzniku vyššího množství amorfni fáze v důsledku přítomnosti tavicích oxidů.

Vyhodnocením vlivu vypalovací teploty na všechny parametry lze dospět k závěru, že vyšší vypalovací teplota 1500 °C měla převážně pozitivní vliv na výsledné vlastnosti vypálených střepů z navržených surovinových směsí.

#### *3.3.7.1 Výběr optimálních surovinových směsí pro další etapu*

Pro výběr optimálních surovinových směsí zkoušených v rámci II. etapy byla použita metoda kvantitativního párového srovnání (Saatyho matice), jenž umožňuje vícekritériální hodnocení pro analýzu různých variant a následný výběr varianty, která nejvíce splňuje stanovené hodnoty.

Jako kritéria hodnocení byly použity výsledky kvantitativního zastoupení minerálů nesoucích žárovzdorné vlastnosti, a to forsteritu, periklasu a spinelu. Z důvodu snahy o vznik co nejvíce forsteritové fáze byl stanoven optimální obsah periklasu jako minimální. Dalšími důležitými vlastnostmi u žárovzdorné keramiky je nasákavost a zdánlivá pórovitost vypáleného střepu, jenž je žádaná jako co nejmenší. V korelaci je poté taktéž žádaná co nejvyšší pevnost v tahu za ohybu. Důležitou roli hraje také smrštění výpalem a samotná žárovzdornost, která by měla být co nejvyšší. Porovnáním výsledků dosahovaly lepších

komplexních vlastností směsi vypálené při 1500 °C, z tohoto důvodu byly v rámci optimalizace směsí použity hodnoty pro tuto teplotu výpalu. Rozhodovací matice pro výběr optimální surovinové směsi se nachází v Tab. 40.

**Tab. 40:** Rozhodovací matice pro výběr optimální surovinové směsi dle jejich výsledných vlastností

| Č. | Kritéria hodnocení            | Optim. | Označení směsí |      |      |      |      |      | MIN  | MAX  |
|----|-------------------------------|--------|----------------|------|------|------|------|------|------|------|
|    |                               |        | F              | G    | J    | FG   | GJ   | FJ   |      |      |
| 1  | Obsah forsteritu [%]          | MAX    | 79,6           | 75,5 | 45,4 | 77,8 | 70,6 | 71,4 | 45,4 | 79,6 |
| 2  | Obsah periklasu [%]           | MIN    | 6,3            | 11,1 | 13,7 | 0,6  | 8,1  | 4,3  | 0,6  | 13,7 |
| 3  | Obsah spinelu [%]             | MAX    | 3,5            | 3,2  | 21,3 | 0    | 10,8 | 11,3 | 0,0  | 21,3 |
| 4  | Nasákavost [%]                | MIN    | 1,2            | 5,5  | 7,2  | 7,5  | 5,2  | 4,3  | 1,2  | 7,5  |
| 5  | Zdánlivá pórovitost [%]       | MIN    | 6,6            | 11,2 | 14,6 | 16,2 | 19,3 | 15,8 | 6,6  | 19,3 |
| 6  | Pevnost v tahu za ohybu [MPa] | MAX    | 24,9           | 19,4 | 17,8 | 21,4 | 22,7 | 21,7 | 17,8 | 24,9 |
| 7  | Smrštění výpalem [%]          | MIN    | 20,7           | 6,2  | 23,5 | 6,1  | 5,5  | 20,7 | 5,5  | 23,5 |
| 8  | Žárovzdornost [°C]            | MAX    | 1670           | 1720 | 1520 | 1725 | 1705 | 1665 | 1520 | 1725 |

V Tab. 41 se nachází výpočet váhy kritérií metodou kvantitativního párového srovnání podle Saatyho metody a v Tab. 42 se nachází výpočtová matice se zohledněním vah kritérií pro jednotlivé surovinové směsi.

**Tab. 41:** Kvantitativní párové srovnání vlastností surovinových směsí

| Č.           | 1   | 2 | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | S <sub>i</sub> | R <sub>i</sub> | F <sub>i</sub> |
|--------------|-----|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------------|----------------|----------------|
| 1            | 1   | 2 | 2   | 3   | 3   | 3   | 1   | 1/2 | 54,0           | 1,646          | 0,16559        |
| 2            | 1/2 | 1 | 1/3 | 1/2 | 1/2 | 1/3 | 1/7 | 1/7 | 0,0003         | 0,360          | 0,03623        |
| 3            | 1/2 | 3 | 1   | 3   | 3   | 2   | 1/2 | 1/3 | 4,5            | 1,207          | 0,12138        |
| 4            | 1/3 | 2 | 1/3 | 1   | 1   | 1   | 1/3 | 1/5 | 0,0148         | 0,591          | 0,05940        |
| 5            | 1/3 | 2 | 1/3 | 1   | 1   | 1   | 1/3 | 1/5 | 0,0148         | 0,591          | 0,05940        |
| 6            | 1/3 | 3 | 1/2 | 1   | 1   | 1   | 1/2 | 1/3 | 0,0833         | 0,733          | 0,07372        |
| 7            | 1   | 7 | 2   | 3   | 3   | 2   | 1   | 1/2 | 126,0          | 1,830          | 0,18409        |
| 8            | 2   | 7 | 3   | 5   | 5   | 3   | 2   | 1   | 6300,0         | 2,985          | 0,30019        |
| <b>Suma:</b> |     |   |     |     |     |     |     |     | <b>6484,6</b>  | <b>9,943</b>   | <b>1,00000</b> |

**Tab. 42:** Výpočtová matice se zohledněním vah kritérií pro jednotlivé surovinové směsi

| Č.           | F <sub>i</sub> | Optimum | Označení směsí |              |              |              |              |              |
|--------------|----------------|---------|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|              |                |         | F              | G            | J            | FG           | GJ           | FJ           |
| 1            | 0,16559        | MAX     | 16,559         | 14,574       | 0,000        | 15,687       | 12,201       | 12,589       |
| 2            | 0,03623        | MIN     | 2,046          | 0,719        | 0,000        | 3,623        | 1,549        | 2,600        |
| 3            | 0,12138        | MAX     | 1,994          | 1,823        | 12,138       | 0,000        | 6,154        | 6,439        |
| 4            | 0,05940        | MIN     | 5,940          | 1,886        | 0,283        | 0,000        | 2,169        | 3,017        |
| 5            | 0,05940        | MIN     | 5,940          | 3,789        | 2,198        | 1,450        | 0,000        | 1,637        |
| 6            | 0,07372        | MAX     | 7,372          | 1,661        | 0,000        | 3,738        | 5,088        | 4,049        |
| 7            | 0,18409        | MIN     | 2,864          | 17,693       | 0,000        | 17,795       | 18,409       | 2,864        |
| 8            | 0,30019        | MAX     | 21,965         | 29,287       | 0,000        | 30,019       | 27,090       | 21,233       |
| <b>Suma:</b> |                |         | <b>64,68</b>   | <b>71,43</b> | <b>14,62</b> | <b>72,31</b> | <b>72,66</b> | <b>54,43</b> |

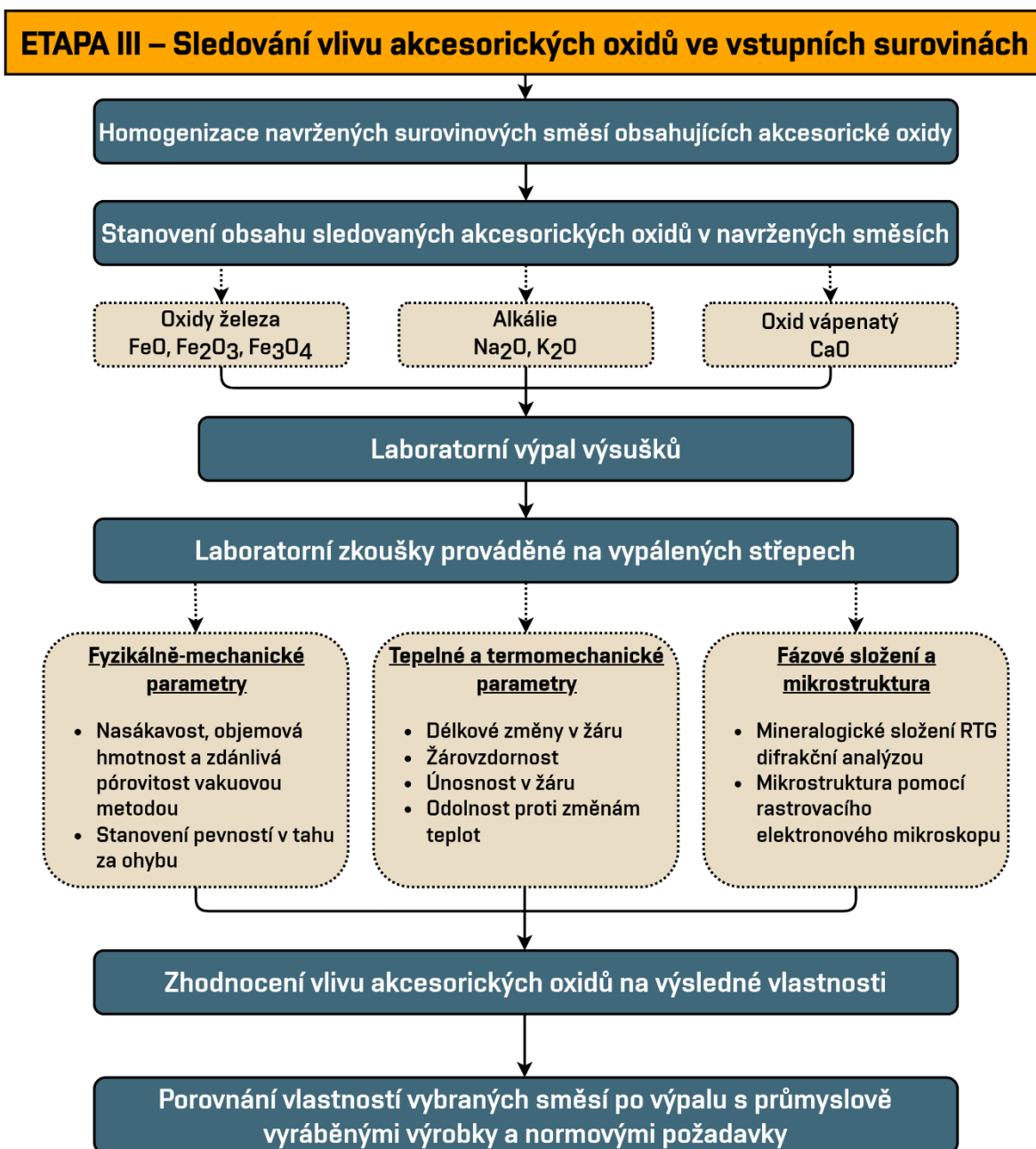
Na základě výpočtu dle Saatyho metody kvantitativního párového porovnání se jako nejlepší varianta surovinové směsi z pohledu výsledných vlastností po výpalu na 1500 °C jeví směs GJ. Jako druhá a třetí nejlepší varianta surovinových směsí se jeví směsi FG a G. Z důvodu podobnosti směsí G, FG a GJ byly pro III. etapu vybrány směsi G obsahující průmyslově využívané suroviny olivín a měkce pálenou magnézii a GJ obsahující navíc ještě vysokoteplotní popílek. Výběrem těchto směsí se lze přiblížit průmyslové výrobě forsteritové keramiky podle použitých vstupních surovin. Z pohledu fázového složení se dá směs G považovat za dvoufázovou forsterit–magnezitovou keramiku a směs GJ za trojfázovou forsterit–spinel–magnezitovou keramiku.

### 3.4 ETAPA III – Sledování vlivu akcesorických oxidů ve vstupních surovinách

Třetí etapa disertační práce je zaměřena na sledování vlivu akcesorických oxidů ve vstupních surovinách navržených směsí na výsledné vlastnosti po výpalu. Akcesorickými oxidy, které mají značný vliv na žárovzdornou keramiku jsou především taviva, jimiž jsou oxidy železa (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) a alkálie (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) a pro hořčnatou žárovzdornou keramiku také oxid vápenatý (CaO), který tvoří nízkotavitelné sloučeniny s oxidem hořčnatým a křemičitým a tím snižuje žárovzdorné vlastnosti, ve směsi tedy tvoří eutektická taviva [2; 18].

Po výběru a návrhu surovinových směsí proběhla jejich homogenizace a stanovil se přesný obsah akcesorických oxidů v jednotlivých směsích z jejich chemického složení. Po vysušení se zkušební tělesa vypálila při teplotě 1500 °C s dobou výdrže 2 hodiny a teplotním nárůstem

5 °C/min. Na vypálených zkušebních tělesech se poté provedly sady laboratorních zkoušek navržených v rámci této etapy. Po vyhodnocení všech parametrů proběhlo zhodnocení vlivu akcesorických oxidů na výsledné vlastnosti a rovněž porovnání výsledných vlastností vybraných směsí po výpalu s průmyslově vyráběnými výrobky a normovými požadavky. Schéma postupu řešení etapy III disertační práce je znázorněno na Obr. 32.



Obr. 32: Schéma postupu řešení III. etapy disertační práce

### 3.4.1 Návrh optimalizovaných a vybraných směsí dle výsledků II. etapy

Z optimalizace výsledků II. etapy byly vybrány jako nejlepší směsi G a GJ. Primární hypotézou pro návrh optimalizovaných směsí je vliv akcesorických oxidů nacházejících se v určitém množství v průmyslově využívaných surovinách společně s využitím určitého podílu vysokoteplotního popílku jako druhotné suroviny. Sekundární hypotézou je vznik a vliv spinelu na výsledné vlastnosti forsteritové keramiky. Navržené optimalizované směsi obsahovaly proměnlivý obsah vysokoteplotního popílku jako zdroje oxidu hlinitého pro tvorbu spinelu ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) v porovnání se směsmi obsahujícími srovnatelný podíl čistého reaktivního oxidu hlinitého pro tvorbu shodného množství spinelu.

Pro přehlednost byly směsi obsahující vysokoteplotní popílek označeny VP a číslovkou označující hmotnostní obsah popílku ve směsi. Analogicky, směsi obsahující reaktivní oxid hlinitý byly označeny ROH a číslovka značí ekvivalenci v obsahu oxidu hlinitého ke směsím s popílkem. Z důvodu zachování komparability s navrženými surovinovými směsmi z předchozích etap obsahují optimalizované směsi taktéž 5 hm. % kaolínu Sedlec Ia a zkušební vzorky byly vyrobeny technologií formování z plastického těsta.

#### 3.4.1.1 Chemické složení použitých surovin

Dle výsledků předchozí etapy byly v rámci této etapy použity průmyslově využívané suroviny, jimiž jsou olivín, měkce pálená magnézie, druhotná surovina vysokoteplotní popílek a pro porovnání výsledných vlastností také reaktivní oxid hlinitý. Chemické složení těchto vstupních surovin se nachází v Tab. 43.

Tab. 43: Chemické složení vstupních surovin použitých v rámci III. etapy

| Chemické složení [%]       | MgO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | TiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | ZŽ    |
|----------------------------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|-------------------|------------------|-------|
| Olivín                     | 24,10 | 64,70            | 1,00                           | 8,80                           | 0,70 | 0,10             | 0,15              | 0,20             | 1,00  |
| Měkce pálená magnézie 85   | 85,10 | 0,50             | 0,50                           | 7,30                           | 5,20 | 0,08             | 0,20              | 0,12             | 1,00  |
| Vysokoteplotní popílek EMĚ | 1,79  | 56,79            | 31,45                          | 5,20                           | 1,68 | 0,27             | 0,21              | 1,08             | 1,13  |
| Reaktivní oxid hlinitý     | 0,00  | 0,02             | 99,70                          | 0,03                           | 0,03 | 0,00             | 0,12              | 0,00             | 0,10  |
| Kaolín Sedlec Ia           | 0,31  | 47,59            | 35,29                          | 1,00                           | 0,41 | 0,21             | 0,17              | 2,22             | 12,80 |

Pro porovnání byla z předchozí etapy zachována směs G a směs GJ byla přejmenována na směs VP-20. Použitý čistý reaktivní oxid hlinitý má střední velikost částic  $D_{50} = 1,9 \mu\text{m}$  a měrný povrch  $2700 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ . Složení navržených surovinových směsí se nachází v Tab. 44.

**Tab. 44:** Složení navržených surovinových směsí z vybraných vstupních surovin

| Vstupní suroviny       | Složení směsí [hm. %] |               |               |               |               |               |               |
|------------------------|-----------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                        | G                     | VP-10         | ROH-10        | VP-20         | ROH-20        | VP-30         | ROH-30        |
| Olivín                 | 52,77                 | 41,83         | 51,07         | 31,14         | 49,41         | 20,02         | 47,76         |
| Měkce p. magnézie 85   | 42,23                 | 43,17         | 41,05         | 43,91         | 39,84         | 44,99         | 38,63         |
| Popílek Mělník         | –                     | 10,00         | –             | 20,00         | –             | 30,00         | –             |
| Reaktivní oxid hlinitý | –                     | –             | 2,88          | –             | 5,75          | –             | 8,62          |
| Kaolín Sedlec Ia       | 5,00                  | 5,00          | 5,00          | 5,00          | 5,00          | 5,00          | 5,00          |
| <b>Suma</b>            | <b>100,00</b>         | <b>100,00</b> | <b>100,00</b> | <b>100,00</b> | <b>100,00</b> | <b>100,00</b> | <b>100,00</b> |

Složení surovinových směsí ve III. etapě dle použitých vstupních surovin bylo následující:

- Směs G – olivín, měkce pálená magnézie a kaolín Sedlec Ia
- Směsi VP – olivín, měkce pálená magnézie, popílek Mělník a kaolín Sedlec Ia
- Směs ROH – olivín, měkce p. magnézie, reaktivní oxid hlinitý a kaolín Sedlec Ia

#### 3.4.1.2 Stanovení obsahu akcesorických oxidů v navržených surovinových směsích

Dle chemického složení použitých vstupních surovin a jejich poměru v navržených surovinových směsích bylo stanoveno výsledné chemické složení vypálených střepek ze surovinových směsí a nachází se v Tab. 45.

**Tab. 45:** Výsledné chemické složení surovinových směsí po výpalu

| Surovinová směs | Chemické složení [%] |                  |                                |                                |      |                  |                                      | Suma   |
|-----------------|----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|--------------------------------------|--------|
|                 | MgO                  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | TiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O |        |
| G               | 49,32                | 37,02            | 2,55                           | 7,86                           | 2,62 | 0,10             | 0,52                                 | 100,00 |
| VP-10           | 47,65                | 35,73            | 5,67                           | 7,49                           | 2,77 | 0,12             | 0,60                                 | 100,00 |
| ROH-10          | 47,77                | 35,81            | 5,67                           | 7,60                           | 2,54 | 0,10             | 0,51                                 | 100,00 |
| VP-20           | 45,93                | 34,46            | 8,79                           | 7,12                           | 2,91 | 0,13             | 0,69                                 | 100,00 |
| ROH-20          | 46,18                | 34,63            | 8,79                           | 7,34                           | 2,46 | 0,09             | 0,50                                 | 100,00 |
| VP-30           | 44,20                | 33,18            | 11,91                          | 6,75                           | 3,05 | 0,15             | 0,77                                 | 100,00 |
| ROH-30          | 44,60                | 33,44            | 11,91                          | 7,09                           | 2,38 | 0,09             | 0,49                                 | 100,00 |

Obsahy sledovaných akcesorických oxidů, kterými jsou oxid železitý, oxid vápenatý a alkálie oxid sodný a draselný, jsou v Tab. 45 zvýrazněny žlutou barvou. Obsah oxidu železitého ve směsích byl v rozsahu 6,75–7,86 %, obsah oxidu vápenatého ve směsích byl v rozsahu 2,38–3,05 % a obsah alkálií v rozsahu 0,49–0,77 %.

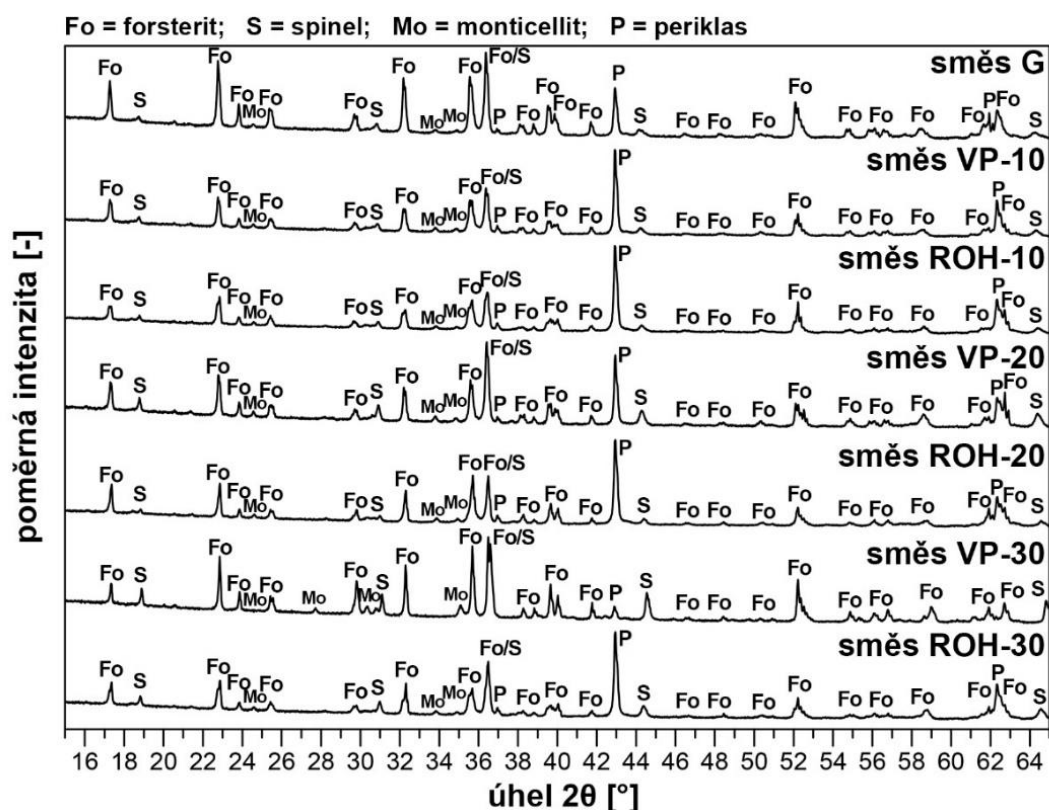
### 3.4.2 Laboratorní testování vypálených střepeů surovinových směsí

Pro porovnání byly všechny základní surovinové směsi připraveny formováním z plastického těsta a po vysušení následoval výpal s maximální teplotou 1500 °C, dobou výdrže 2 hodiny a teplotním nárůstem 5 °C/min. Mezi experimenty prováděné na vypálených střepech ze surovinových směsí v rámci III. etapy patřily tyto následující:

- Stanovení mineralogického složení surovinové směsi po výpalu
- Stanovení kvantitativního zastoupení fází pomocí Rietveldovy metody
- Analýza mikrostruktury pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu
- Stanovení nasákavosti, objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a zdánlivé hustoty dle ČSN EN 993-1
- Stanovení pevnosti v tahu za ohybu dle ČSN EN 993-6
- Stanovení trvalých délkových změn v žáru dle ČSN EN 993-10
- Stanovení žárovzdornosti dle ČSN EN 993-12
- Stanovení únosnosti v žáru dle ČSN EN ISO 1893
- Stanovení odolnosti proti změnám teplot dle ČSN EN 993-11

#### 3.4.2.1 Analýza fázového složení a zastoupení fází ve vypálených střepech

Fázové složení vypálených surovinových směsí v rámci III. etapy bylo stanoveno pomocí rentgenové difrakční analýzy.



Obr. 33: Vyhodnocení RTG difrakční analýzy pro všechny směsi po výpalu ve III. etapě

Vyhodnocení a porovnání difraktogramů směsí vypálených při 1500 °C proběhlo s kvantifikováním obsahu jednotlivých fází pomocí Rietveldovy metody. Difraktogramy střepů z navržených směsí se nacházejí na Obr. 33. Ve vypálených surovinových směsích byly identifikovány minerály forsterit, periklas, spinel, monticellit a také amorfni skelná fáze. Kvantitativní zastoupení jednotlivých fází bylo stanoveno Rietveldovou metodou a nachází se v Tab. 46.

**Tab. 46:** Fázové složení vypálených směsí v rámci III. etapy

| Fázové složení [%]   | Označení směsí |       |        |       |        |       |        |
|--|----------------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
|  | G              | VP-10 | ROH-10 | VP-20 | ROH-20 | VP-30 | ROH-30 |
| Forsterit – $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$                 | 75,5           | 73,6  | 76,3   | 62,2  | 67,8   | 45,3  | 58,4   |
| Periklas – MgO   | 11,1           | 7,8   | 6,4    | 8,7   | 11,6   | 14,6  | 17,3   |
| Spinel – $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$            | 3,2            | 7,6   | 7,7    | 12,0  | 12,2   | 16,3  | 16,5   |
| Monticellit – $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ | 7,3            | 5,4   | 5,8    | 6,7   | 5,3    | 7,4   | 5,5    |
| Amorfni skelná fáze – $\text{SiO}_2$                       | 2,9            | 5,6   | 3,8    | 10,4  | 3,1    | 16,4  | 2,3    |

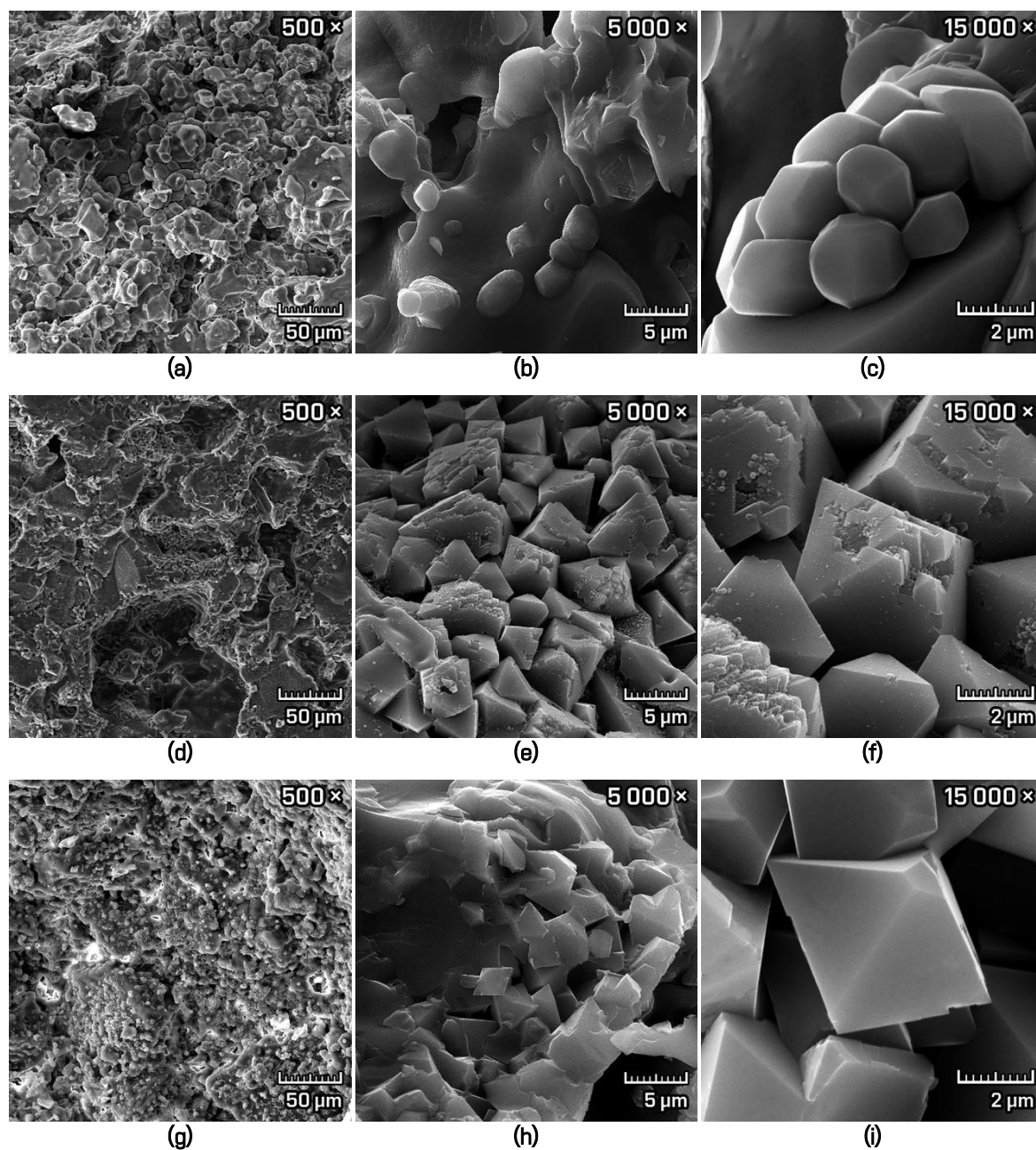
Majoritní krystalickou fází byl ve všech zkoušených střepích po výpalu na 1500 °C forsterit o obsahu 45,3–76,3 %, minoritními krystalickými fázemi potom periklas o obsahu 6,4–17,3 %, spinel o obsahu 3,2–16,5 % a monticellit o obsahu 5,3–7,4 %. Ve všech střepích se také nacházel minoritní podíl amorfni skelné fáze o obsahu 2,3–16,4 %.

S rostoucím obsahem vysokoteplotního popílku roste ve vypálených vzorcích ze směsí FA-10 až FA-30 taktéž obsah spinelu, monticellitu, periklasu a amorfni skelné fáze za současného poklesu obsahu forsteritu. Tato změna v obsahu minerálů je daná chemickým složením vysokoteplotního popílku, jenž obsahuje oxid hlinitý pro tvorbu spinelu a zároveň také malé množství oxidu vápenatého pro tvorbu monticellitu a tavící oxidy pro podpoření tvorby taveniny.

S rostoucím množstvím reaktivního oxidu hlinitého (směsí ROH-10 až ROH-30) došlo k nárůstu obsahu spinelu a periklasu za současného poklesu obsahu forsteritu a amorfni skelné fáze. Obsah monticellitu zůstal téměř konstantní. Z důvodu využití velmi čistého (99,7 %) oxidu hlinitého došlo k poklesu celkového obsahu tavících oxidů ve směsi, čímž došlo k vytvoření menšího množství amorfni skelné fáze. Ze stejné příčiny lze pozorovat také pokles obsahu forsteritu z důvodu zvýšení teploty potřebné pro kompletní syntézu MgO a  $\text{SiO}_2$  za tvorby forsteritu.

### 3.4.2.2 Analýza mikrostruktury navržených směsí ve III. etapě

Mikrostruktura zkoušených vypálených střepů byla sledována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Vzhledem k podobnosti jednotlivých mikrofotografií střepů různých směsí byly vybrány takové mikrofotografie, které shrnují zásadní rozdíly v mikrostruktuře mezi vypálenými střepy jednotlivých směsí navržených v rámci III. etapy. Mikrofotografie střepů ze směsí G, VP-20 a ROH-20 při zvětšení 500×, 5 000× a 15 000× se nacházejí na Obr. 34a–i.



Obr. 34: Mikrofotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu střepu směsí G (a, b, c), střepu směsí VP-20 (d, e, f) a střepu směsí ROH-20 (g, h, i) při různých zvětšeních

S rostoucím podílem vysokoteplotního popílku či reaktivního oxidu hlinitého rostl také podíl spinelu ve vypálených střepích. Spinel krystalizuje v krychlové dipyramidální soustavě a na snímcích z mikroskopu jej lze v detailu vidět na Obr. 34f, i. Vzniklé krystaly spinelu měly průměr 2–4  $\mu\text{m}$  a nacházely se především na okrajích pórů a dutin a také je lze pozorovat rovnoměrně rozprostřené ve forsteritové a amorfni matrici (Obr. 34d, g).

Vzhledem k velmi nízkému obsahu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve směsi G se ve vypáleném střepu krystaly spinelu nenacházely. Mikrofotografie na Obr. 34a–c představují mikrostrukturu forsteritových krystalů rozprostřených a obalených v amorfni skelné matrici. Na Obr. 34c lze pak spatřit poměrně uniformní krystaly forsteritu, jenž se blíží ideálnímu tvaru forsteritového krystalu krystalizujícím v kosočtverečné soustavě (Obr. 2)

Mezi střepy ze směsí s rozdílným obsahem popílku či reaktivního oxidu hlinitého byl rozdíl pouze v množství vykrytalizovaných krystalů spinelu. Mezi jednotlivými krystaly spinelu však rozdíl byl v závislosti na použitém zdroji  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Krystaly spinelu vytvořené z popílku nebyly uniformní, měly nepravidelné okraje a vykazovaly známky polykrystalizace (Obr. 34f). Krystaly spinelu vytvořené z reaktivního  $\text{Al}_2\text{O}_3$  měly pravidelný tvar i okraje bez známek polykrystalizace (Obr. 34i).

**3.4.2.3 Stanovení fyzikálně–mechanických parametrů vypálených směsí ve III. etapě**  
 Základní fyzikálně–mechanické parametry směsí navržených ve III. etapě vypálených při 1500 °C se nacházejí v Tab. 47. Těmito parametry byly nasákavost, zdánlivá pórovitost, objemová hmotnost, zdánlivá hustota a pevnost v tahu za ohybu.

**Tab. 47:** Fyzikálně–mechanické parametry zkoušených střepů ve III. etapě

| Parametry   | Označení směsí |       |        |       |        |       |        |
|---|----------------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
|   | G              | VP-10 | ROH-10 | VP-20 | ROH-20 | VP-30 | ROH-30 |
| Nasákavost [%]                                      | 12,6           | 13,3  | 8,5    | 6,4   | 7,6    | 16,4  | 6,8    |
| Zdánlivá pórovitost [%]                             | 22,9           | 21,1  | 22,3   | 14,2  | 21,6   | 28,3  | 19,9   |
| Objemová hmotnost [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] | 2320           | 2440  | 2670   | 2690  | 2720   | 2230  | 2760   |
| Zdánlivá hustota [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]  | 2790           | 2820  | 3050   | 3040  | 3090   | 2620  | 3130   |
| Pevnost v tahu za ohybu [MPa]                       | 12,7           | 17,5  | 18,8   | 19,4  | 19,2   | 12,5  | 20,7   |

Nasákavost střepů s rostoucím množstvím vysokoteplotního popílku ve směsi klesá, ale jen do množství 20 hm.% popílku ve směsi, nad tuto hranici již dochází k sekundární pórovitosti ve střepu a s pórovitostí roste také nasákavost. Nasákavost střepů ze směsí s reaktivním

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zůstává neměnná s hodnotami v intervalu 6,8–8,5 % a taktéž i zdánlivá pórovitost s hodnotami v intervalu 19,9–22,3 %.

Objemová hmotnost a zdánlivá hustota jsou v korelaci s pórovitostí střepů. Ve směsích s vysokoteplotním popílkem hodnota objemové hmotnosti i zdánlivé hustoty těchto střepů roste až do obsahu 20 hm.% popílku, ve směsi s 30 hm.% popílku je hodnota objemové hmotnosti i zdánlivé hustoty těchto střepů již nižší. Ve směsích s reaktivním Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hodnota objemové hmotnosti i zdánlivé hustoty střepů mírně vzrůstají v důsledku vyššího obsahu reaktivního Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, které má vyšší měrnou hmotnost.

S rostoucím obsahem popílku taktéž rostla pevnost v tahu za ohybu, avšak opět pouze do jeho obsahu 20 hm.% ve směsi. Lze tedy soudit, že s rostoucím obsahem spinelu ve vypálených směsích s popílkem rostla také pevnost v tahu za ohybu, avšak pouze do 20 hm.%, které neobsahovaly nadměrný obsah akcesorických oxidů. Pevnost v tahu za ohybu u vypálených směsí s reaktivním Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mírně vzrůstala.

#### 3.4.2.4 Stanovení tepelných a termomechanických parametrů ve III. etapě

Tepelnými a termomechanickými parametry stanovenými na vypálených navržených směsích ve III. etapě byly trvalé délkové změny v žáru, tedy smrštění výpalem, žárovzdornost, únosnost v žáru a odolnost proti náhlým změnám teplot, jež byla stanovena prostřednictvím parametru MOR<sub>reziduální</sub> dle ČSN EN 993-11 popsanou v kapitole 3.1.3.6. Výsledky výše zmíněných zkoušek se nacházejí v Tab. 48.

**Tab. 48:** Výsledné tepelné a termomechanické parametry vypálených směsí ve III. etapě

| Parametry                             | Označení směsí |       |        |       |        |       |        |
|---------------------------------------|----------------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
|                                       | G              | VP-10 | ROH-10 | VP-20 | ROH-20 | VP-30 | ROH-30 |
| Smrštění výpalem [%]                  | 6,2            | 7,2   | 7,7    | 11,3  | 8,6    | 15,5  | 8,3    |
| Žárovzdornost [°C]                    | 1720           | 1695  | 1730   | 1670  | 1715   | 1625  | 1720   |
| Únosnost v žáru T <sub>0,5</sub> [°C] | 1625           | 1610  | 1665   | 1585  | 1645   | 1535  | 1660   |
| MOR <sub>reziduální</sub> [%]         | 13,2           | 30,5  | 40,3   | 26,7  | 42,8   | 11,9  | 46,9   |

Smrštění výpalem bylo poměrně srovnatelné jednak u vypálených střepů ze směsí obsahujících vysokoteplotní popílek, tak u střepů ze směsí obsahujících reaktivní oxid hlinitý s hodnotami v intervalu 7,2–15,5 % v porovnání se smrštěním směsi G s hodnotou 6,2 %.

Žárovzdornost směsí s reaktivním oxidem hlinitým byla srovnatelná se žárovzdorností směsí G a jejich hodnoty se pohybovaly v intervalu 1715–1730 °C. U směsí s vysokoteplotním

popílkem žárovzdornost klesala, ve směsi s 30 hm.% popílku již značněji v důsledku vyššího obsahu tavících oxidů.

Hodnoty únosností v žáru všech směsí korelují s hodnotami žárovzdorností, přičemž u směsí s reaktivním oxidem hlinitým se pohybovaly v intervalu 1645–1660 °C a u směsí s vysokoteplotním popílkem v intervalu 1610–1535 °C v porovnání s únosností v žáru směsi G s hodnotou 1625 °C.

Z pohledu odolnosti proti náhlým změnám teplot se hodnota reziduálních pevností v tahu za ohybu mírně zvyšovala u zkušebních vzorků ze směsí s reaktivním oxidem hlinitým s hodnotami v intervalu 40,3–46,9 % a u zkušebních vzorků ze směsí s vysokoteplotním popílkem byla nejvyšší ve směsi s 10 hm.% popílku s hodnotou 30,5 % v porovnání s hodnotou 13,2 % reziduální pevnosti v tahu za ohybu u směsi G. Odolnost proti náhlým změnám teplot je závislá na hodnotě koeficientu teplotní roztažnosti. Při snižujícím se koeficientu teplotní roztažnosti odolnost proti náhlým změnám teplot stoupá [2; 3].

Lze pozorovat, že určitý obsah spinelu ve střepu měl pozitivní vliv na výsledné vlastnosti, především na pevnosti v tahu za ohybu, jenž se zvýšila až o 50 % ve směsích VP-20 a ROH-20 oproti směsi G (bez přídavku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /spinelu). Díky nižšímu koeficientu délkové teplotní roztažnosti spinelu oproti forsteritu měly střepy ze směsí s rostoucím obsahem spinelu rovněž vyšší odolnost proti náhlým změnám teplot, která vzrostla ve směsi VP-10 o 17 % a ve střepch ze směsí s reaktivním oxidem hlinitým o 27–34 %. Spinel totiž ve vypáleném keramickém střepu tvoří diskontinuitu v jeho (mikro)struktuře právě v důsledku rozdílných teplotních roztažností spinelu a forsteritu.

Současně se vznikem malého množství (7–12 %) spinelu ve střepu je rovněž žádoucí, aby vstupní suroviny obsahovaly určitý podíl tavících oxidů. Jejich působením totiž vzniká malé množství amorfni skelné fáze (do 10 %), jenž pomáhá při zhutňování a slinování střepu za současného snižování porozity. Amorfni skelná fáze ve střepu tvoří matrix, tedy spojuje jednotlivé krystaly forsteritové keramiky a vyplňuje mezery mezi nimi a tím rovněž dochází ke zvýšení pevností a objemové hmotnosti.

Lze tedy konstatovat, že ve směsích s vysokoteplotním popílkem dochází k synergickému působení oxidu hlinitého a tavících oxidů pro vytvoření spinelu a amorfni skelné fáze za účelem zlepšení pevností a odolnosti proti náhlým změnám teplot.

### **3.4.3 Zhodnocení vlivu akcesorických oxidů na výsledné vlastnosti**

Sledovanými akcesorickými oxidy v navržených směsích byly oxid železitý ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), alkálie ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) a oxid vápenatý ( $\text{CaO}$ ). Celkový obsah oxidu železitého ve vypálených směsích se pohyboval v rozsahu 6,75–7,86 %, u alkálií se pohyboval v rozsahu 0,49–0,77 % a u oxidu vápenatého se pohyboval v rozsahu 0,49–0,77 %.

Vyhodnocením všech navržených experimentů bylo zjištěno, že při obsahu 10–20 hm.% vysokoteplotního popílku Mělník ve směsi dochází při výpalu k rozkladu mullitu a následnou reakcí produktů s oxidem hořečnatým na hořečnato–hlinitý spinel a forsterit, který přispívá ke zlepšení zejména pevnosti v tahu za ohybu, ale také zlepšení odolnosti proti náhlým změnám teplot v důsledku snížení koeficientu délkové teplotní roztažnosti střepů, což bylo zjištěno v předchozí etapě.

Směsi s 10–20 hm.% vysokoteplotního popílku mají po výpalu porovnatelné parametry se směsmi obsahující stejné množství spinelu, jenž byl však syntetizován přímo z oxidu hlinitého a hořečnatého. Dle naměřených fyzikálně–mechanických parametrů dochází k jejich zlepšení oproti směsi G, která je pouze směsí olivínu a měkce pálené magnézie, tedy bez přídavku popílku. Z hlediska žárovzdorných vlastností dochází k mírnému poklesu těchto vlastností s rostoucím obsahem popílku ve směsi v důsledku vyššího množství akcesorických oxidů, avšak tento rozdíl je pouze o 2–4 %.

Dle výše uvedených informací lze tedy stanovit maximální obsah oxidu železitého ve směsích do 8 %, obsah alkálií do 0,7 % a obsah oxidu vápenatého do 2,9 %. Obsahem těchto akcesorických oxidů ve směsi dochází ke snížení teploty potřebné pro zhutnění a slnutí střepu a taktéž teploty potřebné pro reakci jednotlivých oxidů mezi sebou v určitém malém množství taveniny.

Z výše uvedených informací byly pro další etapu vybrány směsi VP-10 a VP-20 obsahující 10 hm.% a 20 hm.% vysokoteplotního popílku Mělník společně s jejich ekvivalentními směsmi ROH-10 a ROH-20 obsahující reaktivní oxid hlinitý pro tvorbu stejného množství spinelu.

### **3.4.4 Porovnání vlastností s průmyslově vyráběnými výrobky a normovými požadavky**

Vybrané vlastnosti stanovené na vypálených střepích z navržených surovinových směsí byly porovnány s vlastnostmi současně vyráběnými průmyslovými výrobky na Slovensku a

normovými požadavky na forsteritové izolační materiály dané ČSN EN 60672-3. Bylo porovnáno jejich chemické složení po výpalu, fázové složení a výsledné vlastnosti.

Průmyslově vyráběnými výrobky jsou tvarovky určené pro vyzdívku pecí na bázi forsteritu (ozn. Fo), magnézió–forsteritu (ozn. Ma–Fo) a magnézió–spinelu (ozn. Ma–Sp). Normou pro porovnání výsledných vlastností je norma ČSN EN 60672-3: Keramické a skleněné izolační materiály – Část 3: Specifikace jednotlivých materiálů [103], jenž obsahuje přísné požadavky, které jsou kladeny na izolační materiály na bázi forsteritu (ozn. C 240 a C 250).

#### 3.4.4.1 Porovnání chemického a fázového složení

Chemické složení vypálených střepech z vybraných surovin v porovnání s chemickým složením průmyslově vyráběných výrobků se nachází v Tab. 49.

Tab. 49: Chemické složení střepech vybraných směsí a průmyslových výrobků

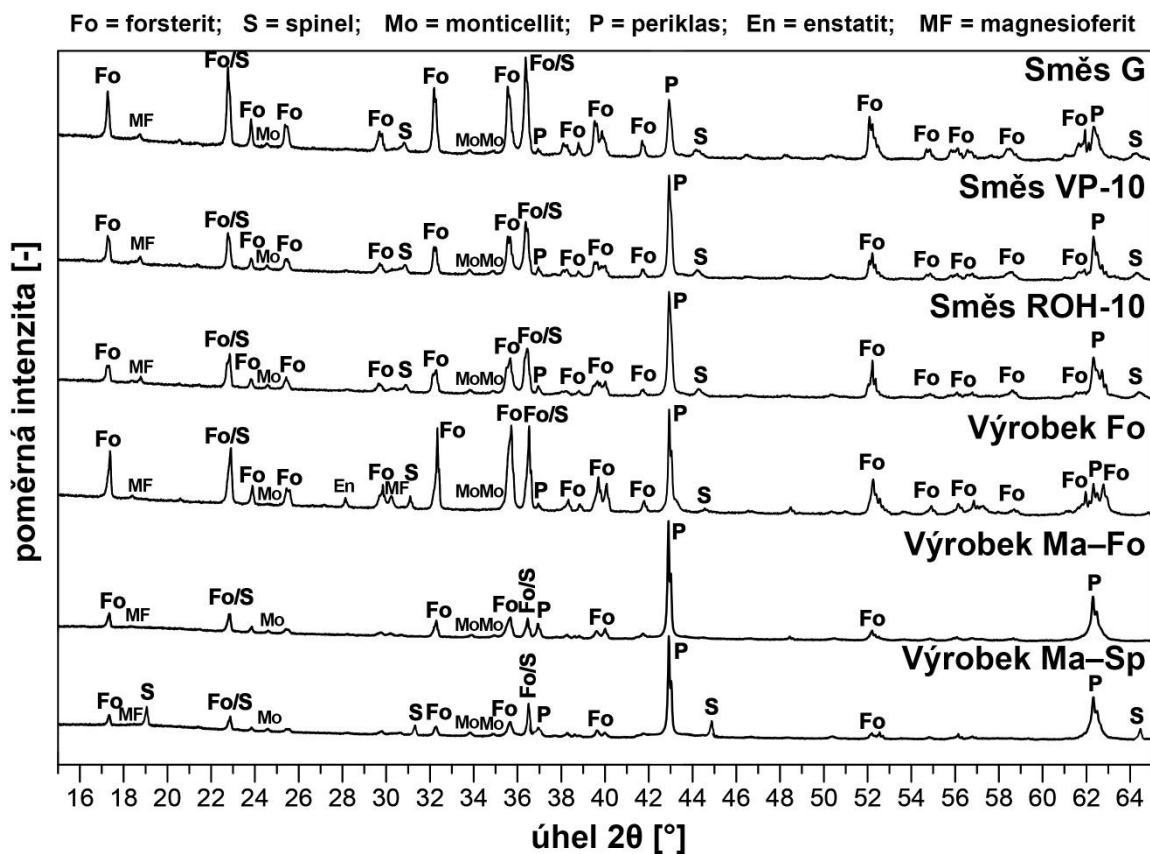
| Surovinová směs | Chemické složení [%] |                  |                                |                                |      |                  |                                      | Suma  |
|-----------------|----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|--------------------------------------|-------|
|                 | MgO                  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | TiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O |       |
| G               | 49,32                | 37,02            | 2,55                           | 7,86                           | 2,62 | 0,10             | 0,52                                 | 100,0 |
| VP-10           | 47,65                | 35,73            | 5,67                           | 7,49                           | 2,77 | 0,12             | 0,60                                 | 100,0 |
| ROH-10          | 47,77                | 35,81            | 5,67                           | 7,60                           | 2,54 | 0,10             | 0,51                                 | 100,0 |
| Fo              | 57,0                 | 32,0             | 2,0                            | 8,0                            | 1,0  | –                | –                                    | 100,0 |
| Ma–Fo           | 85,0                 | 10,5             | 0,3                            | 2,8                            | 1,4  | –                | –                                    | 100,0 |
| Ma–Sp           | 83,0                 | 1,0              | 11,0                           | 3,0                            | 2,0  | –                | –                                    | 100,0 |

Chemické složení vybraných směsí po výpalu je porovnatelné s chemickým složením průmyslového výrobku na bázi forsteritu (Fo), z pohledu na chemické složení čistého forsteritu obsahuje 57,3 % MgO a 42,7 % SiO<sub>2</sub>, v průmyslovém výrobku na bázi forsteritu (Fo) je tedy obsah oxidu hořečnatého v přebytku v poměru k obsahu oxidu křemičitého potřebného pro syntézu forsteritu.

Obsah oxidu železitého je srovnatelný s průmyslově vyráběným forsteritovým výrobkem, ale obsah oxidu vápenatého je v průmyslově vyráběných výrobcích nižší. Obsah oxidu hlinitého se liší v závislosti na zamýšleném výsledném obsahu spinelu v keramice.

V Obr. 35 se nachází vyhodnocené difraktogramy z RTG difrakční analýzy pro porovnání mineralogického složení vybraných surovinových směsí po výpalu s průmyslově vyráběnými výrobky. Ve střepech vybraných směsí byl identifikován forsterit, spinel, monticellit, periklas a magnesioferit.

V průmyslově vyráběném výrobku na bázi forsteritu byl identifikován forsterit, spinel, periklas, enstatit a magnesioferit, v magnezio–forsteritovém výrobku pouze forsterit, periklas, spinel, monticellit a magnesioferit a v magnezio–spinelovém výrobku taktéž.



Obr. 35: Výsledky RTG difrakční analýzy porovnání vypálených směsí a průmyslových výrobků

Fázové složení vybraných směsí po výpalu v porovnání s průmyslově vyráběnými výrobky se nachází v Tab. 50. Srovnáním obsahu forsteritu ve směsích (73,6–76,3 %) s výrobkem na bázi forsteritu (66,7 %) je podíl forsteritu ve střepech vybraných směsí vyšší. Obsah nezreagovaného oxidu hořečnatého (periklasu) je při porovnání střepech vybraných směsí a forsteritového výrobku zhruba srovnatelný. Z hlediska chemického složení se ve střepech nachází také mírně odlišný poměr spinelu, monticellitu a magnesioferitu. Obsah amorfni skelné fáze byl ve střepech vybraných směsí mírně nižší.

**Tab. 50:** Fázové složení střepeů z vybraných směsí v porovnání s průmyslovými výrobky

| Fázové složení [%]                                 | Označení směsí |       |        |      |       |       |
|--|----------------|-------|--------|------|-------|-------|
|  | G              | VP-10 | ROH-10 | Fo   | Ma-Fo | Ma-Sp |
| Forsterit – 2MgO·SiO <sub>2</sub>                  | 75,5           | 73,6  | 76,3   | 66,7 | 23,6  | 2,1   |
| Periklas – MgO                                     | 11,1           | 7,8   | 6,4    | 11,6 | 65,8  | 70,9  |
| Spinel – MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | 3,2            | 7,6   | 7,7    | 2,4  | 0,4   | 14,7  |
| Monticellit – CaO·MgO·SiO <sub>2</sub>             | 6,1            | 3,9   | 4,3    | 2,2  | 2,3   | 5,1   |
| Enstatit – MgO·SiO <sub>2</sub>                    | –              | –     | –      | 4,8  | –     | –     |
| Magnesioferit – MgO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,2            | 1,5   | 1,5    | 7,6  | 3,2   | 3,2   |
| Amorfní skelná fáze – SiO <sub>2</sub>             | 2,9            | 5,6   | 3,8    | 4,7  | 4,7   | 4,0   |

#### 3.4.4.2 Porovnání vybraných vlastností po výpalu

Tab. 51 obsahuje vybrané vlastnosti těchto výrobků v porovnání se stanovenými vlastnostmi navržených směsí po výpalu. Porovnání vlastností vybraných směsí po výpalu s normovými požadavky na forsteritové izolační materiály se nachází v Tab. 52.

**Tab. 51:** Porovnání parametrů vybraných směsí po výpalu s průmyslovými výrobky

| Parametry                                   | Označení směsí a výrobků |       |        |      |       |       |
|---|--------------------------|-------|--------|------|-------|-------|
|   | G                        | VP-10 | ROH-10 | Fo   | Ma-Fo | Ma-Sp |
| Zdánlivá pórovitost [%]                     | 22,9                     | 21,1  | 22,3   | 24,0 | 16,0  | 18,0  |
| Objemová hmotnost [kg·m <sup>-3</sup> ]     | 2320                     | 2440  | 2670   | 2550 | 2900  | 2930  |
| Pevnost v tahu za ohybu [MPa]               | 12,7                     | 17,5  | 18,8   | –    | –     | –     |
| Pevnost v tlaku [MPa]                       | –                        | –     | –      | 30,0 | 50,0  | 45,0  |
| Únosnost v žáru [°C]                        | 1625                     | 1610  | 1665   | 1600 | 1650  | 1650  |
| Délková teplotní roztažnost při 1000 °C [%] | 1,07                     | 1,02  | 0,98   | 1,05 | 1,45  | 1,25  |

Zdánlivá pórovitost průmyslově vyráběných výrobků je v intervalu 16–24 %, zdánlivá pórovitost střepeů z vybraných surovinových směsí je v intervalu 21–23 %, což značí spíše pórovitější strukturu, ale přesto jsou tyto parametry srovnatelné. Objemová hmotnost střepeů z vybraných směsí je mírně nižší, než objemová hmotnost magnezitových výrobků vzhledem k jeho vyšší měrné hmotnosti a nižší pórovitosti těchto výrobků.

Z pohledu na pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku lze usoudit, že jsou výsledky porovnatelné vzhledem ke skutečnosti, že pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku jsou v korelaci v poměru mezi 1:5 – 1:10. Únosnost v žáru zkušebních těles je rovněž porovnatelná s průmyslovými výrobky s hodnotami mezi 1600–1650 °C.

Délková teplotní roztažnost při 1000 °C byla u vybraných směsí vypočtena z DKTA analýzy a hodnoty této délkové teplotní roztažnosti při 1000 °C jsou také porovnatelné s hodnotami průmyslových výrobků. Lze tedy konstatovat, že parametry vybraných směsí po výpalu jsou porovnatelné s parametry průmyslově vyráběných výrobků využitelných jako vyzdívka pecí.

**Tab. 52:** Porovnání parametrů střepů s normovými požadavky na forsteritové izolační materiály

| Parametry  | Označení směsí a normových materiálů |       |        |       |       |
|--|--------------------------------------|-------|--------|-------|-------|
|  | G                                    | VP-10 | ROH-10 | C 240 | C 250 |
| Zdánlivá pórovitost [%]  | 22,9                                 | 21,1  | 22,3   | 30,0  | 0,0   |
| Objemová hmotnost [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]  | 2320                                 | 2440  | 2670   | 1900  | 2800  |
| Pevnost v tahu za ohybu [MPa]  | 12,7                                 | 17,5  | 18,8   | 35,0  | 140,0 |
| Koeficient délkové teplotní roztažnosti $\alpha_{30-600\text{ °C}}$ [ $\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ] | 10,6                                 | 10,5  | 10,1   | 8–10  | 9–11  |

V normě ČSN EN 60672-3 se rozlišují požadavky na izolační materiály na bázi forsteritu pórovitého (třída C 240) a hutného (třída C250). Zdánlivá pórovitost těchto materiálů je tedy maximálně 30 % pro pórovité a 0 % pro hutné, tedy dokonale slinuté výrobky bez pórů. Porovnáním tohoto parametru se střepy z vybraných směsí řadí spíše k pórovitějším.

Objemová hmotnost normových požadavků je daná jako minimální a porovnáním tohoto parametru spadají střepy z vybraných směsí do tohoto intervalu 1900–2800  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Na pevnost v tahu za ohybu jsou normové požadavky u izolačních materiálů velmi přísné, protože je tento parametr u těchto výrobků důležitý, pro využití střepů z vybraných směsí jako vyzdívky pecí jsou hodnoty pevností v tahu za ohybu dostačující.

Porovnáním koeficientů délkové teplotní roztažnosti lze rovněž dospět k závěru, že jsou tyto hodnoty porovnatelné, mírně vyšší hodnoty střepů z vybraných směsí jsou způsobeny obsahem periklasu ve střepích, jenž má vyšší koeficient délkové teplotní roztažnosti než forsterit.

#### 3.4.4.3 Zhodnocení všech vlastností v rámci porovnání

Porovnáním všech vlastností z hlediska fázového složení a výsledných vlastností vypálených střepů vybraných surovinových směsí jsou tyto vlastnosti srovnatelné především se současně průmyslově vyráběnými forsteritovými výrobky, avšak výsledné vlastnosti těchto střepů vybraných směsí jsou rovněž srovnatelné i s magnezio–forsteritovými či magnezio–spinelovými průmyslově vyráběnými výrobky.

Porovnáním těchto vlastností střepů vybraných směsí s požadavky na forsteritové izolační výrobky jsou tyto vlastnosti z hlediska pórovitosti, objemové hmotnosti a koeficientu délkové teplotní roztažnosti srovnatelné, porovnáním pevností v tahu za ohybu jsou nároky na izolační výrobky vyšší.

### **3.5 ETAPA IV – Testování forsterit–spinelové keramiky s vylepšenými vlastnostmi**

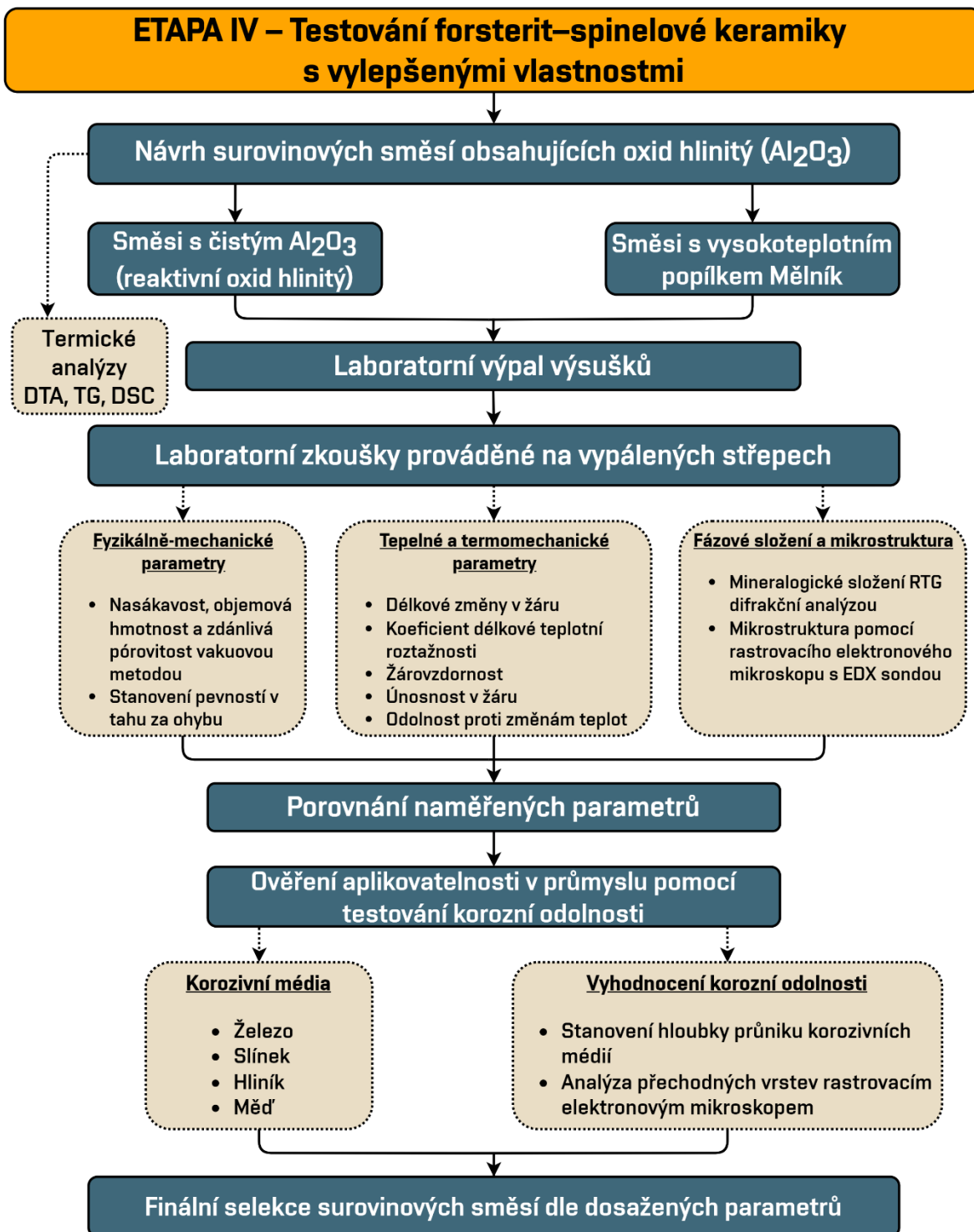
Čtvrtá etapa disertační práce byla zaměřena na testování forsterit–spinelové keramiky s vylepšenými vlastnostmi. Byly použity vhodné surovinové směsi vybrané z předchozí etapy obsahující jako zdroj  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pro tvorbu spinelu vysokoteplotní popílek Mělník nebo reaktivní oxid hlinitý. Na zhomogenizovaných směsích byly provedeny termické analýzy DTA a TG za účelem detailního posouzení chování navržených směsí během výpalu.

Po vysušení vytvořených zkušebních vzorků z plastického těsta proběhl jejich výpal při  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  s dobou výdrže při maximální teplotě 120 minut a teplotním nárůstem  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Po výpalu byly na zkušebních vzorcích provedeny laboratorní zkoušky stanovení fázového složení a mikrostruktury, fyzikálně–mechanických parametrů a tepelných a termomechanických parametrů. Po vyhodnocení všech zkoušek proběhlo porovnání naměřených parametrů jednotlivých směsí.

Všechny vybrané surovinové směsi byly také podrobeny testování korozní odolnosti v důsledku ověření jejich aplikovatelnosti v různých průmyslových oblastech, ve kterých se forsteritová keramika běžně využívá jako žárovzdorná vyzdívka pecí.

Těmito oblastmi jsou především cementářský a metalurgický průmysl pro zpracování železa a neželezných kovů. Zvolenými korozivními médii tedy bylo železo, slínek, hliník a měď. Vyhodnocení korozní odolnosti proběhlo stanovením hloubky průniku korozivních látek a analýzou přechodných vrstev za pomoci mikrosnímků z rastrovacího elektronového mikroskopu.

Na závěr této etapy byla provedena finální selekce vybraných surovinových směsí v závislosti na jejich dosažených parametrech společně s formulací aplikovatelnosti a funkčnosti vybraných surovinových směsí v průmyslových odvětvích. Schéma postupu řešení IV. etapy je znázorněno na Obr. 36.



Obr. 36: Schéma postupu řešení IV. etapy disertační práce

### 3.5.1 Návrh optimalizovaných a vybraných směsí dle výsledků III. etapy

V rámci III. etapy byly vybrány surovinové směsi VP-10 a VP20 obsahující 10 hm.% a 20 hm.% vysokoteplotního popílku Mělník a také surovinové směsi ROH-10 a ROH-20 obsahující čistý reaktivní oxid hlinitý s ekvivalentním obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jako obsahují směsi s popílkem. Navrženými optimalizovanými surovinovými směsmi jsou VP-15 obsahující

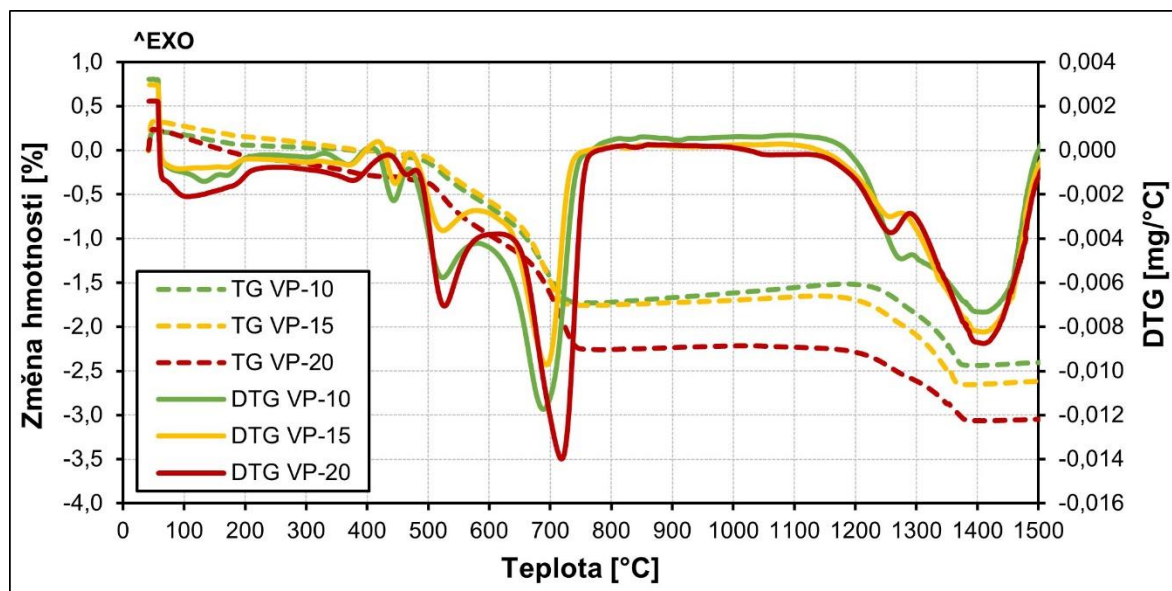
15 hm.% vysokoteplotního popílku a ROH-15 obsahující ekvivalentní podíl  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v celkové navážce směsi, jehož zdrojem je čistý reaktivní oxid hlinitý. Jednotlivá navržená složení surovinových směsí se nacházejí v Tab. 53.

Tab. 53: Složení navržených surovinových směsí v rámci IV. etapy

| Vstupní suroviny       | Složení směsí [hm. %] |               |               |               |               |               |
|------------------------|-----------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                        | VP-10                 | ROH-10        | VP-15         | ROH-15        | VP-20         | ROH-20        |
| Olivín                 | 41,83                 | 51,07         | 36,48         | 50,08         | 31,14         | 49,41         |
| Měkce p. magnézie 85   | 43,17                 | 41,05         | 43,53         | 40,29         | 43,91         | 39,84         |
| Popílek Mělník         | 10,00                 | –             | 15,00         | –             | 20,00         | –             |
| Reaktivní oxid hlinitý | –                     | 2,88          | –             | 4,63          | –             | 5,75          |
| Kaolín Sedlec Ia       | 5,00                  | 5,00          | 5,00          | 5,00          | 5,00          | 5,00          |
| <b>Suma</b>            | <b>100,00</b>         | <b>100,00</b> | <b>100,00</b> | <b>100,00</b> | <b>100,00</b> | <b>100,00</b> |

### 3.5.2 Termické analýzy navržených surovinových směsí v rámci IV. etapy

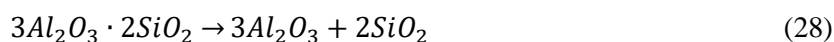
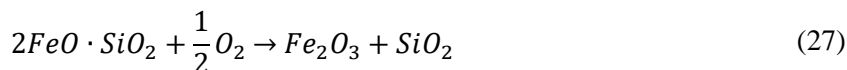
Termickými analýzami provedenými na navržených surovinových směších byly termogravimetrie (TG), která udává změnu hmotnosti zkoumaného vzorku a derivační termogravimetrie (DTG), což je první derivace změny hmotnosti. Výsledné záznamy termických analýz směsí s vysokoteplotním popílkem se nacházejí na Obr. 37 a směsí s reaktivním oxidem hlinitým na Obr. 38.



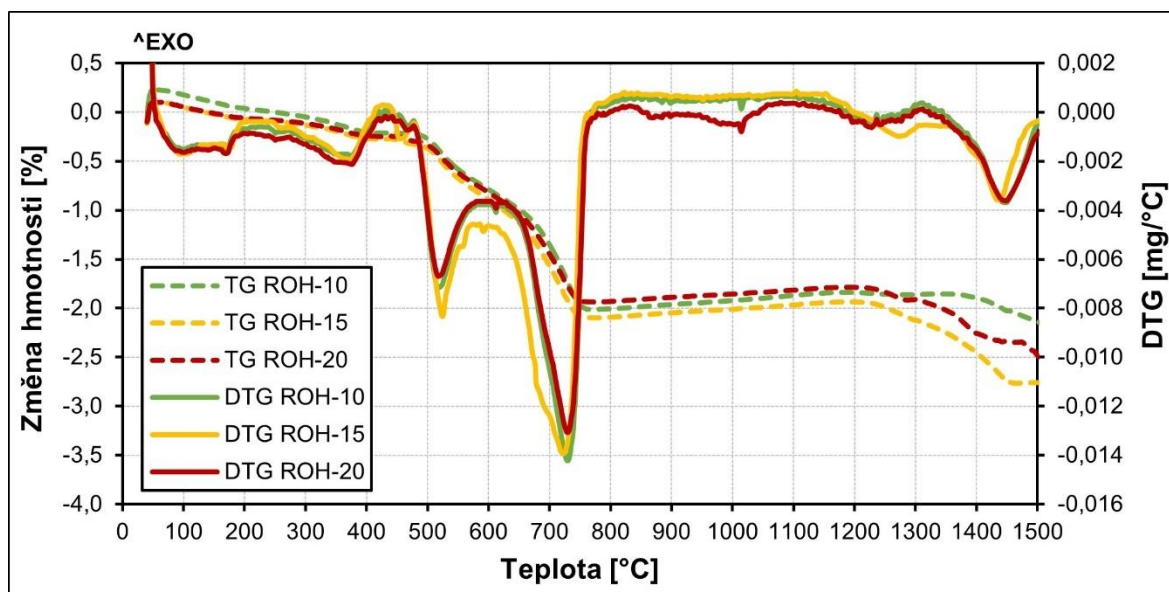
Obr. 37: Termické analýzy směsí s vysokoteplotním popílkem

Termické analýzy směsí VP-10 až VP-20 vykazovaly téměř identický průběh. Endotermické prodlevy na DTG křivce mezi teplotou 100–200 °C náleží ztrátě volné a fyzikálně vázané vodě. Endotermické prodlevy mezi 350–380 °C a 430–480 °C náleží dehydroxylaci

kaolinitu [104]. Peak okolo 530 °C náleží rovněž dehydroxylaci kaolinitu a peak okolo 720 °C náleží dehydroxylaci serpentinitu. Endotermické peaky ve směsích s popílkem okolo 1260 °C a 1400 °C náleží rozkladu fayalitu z olivínu na oxid železitý a oxid křemičitý (rov. č. 27) a rozkladu mullitu z popílku na oxid hlinitý a oxid křemičitý (rov. č. 28).



Tyto reakce probíhají za současné tvorby spinelu (rov. č. 29) a forsteritu (rov. č. 30) z jednotlivých produktů rozkladu společně s oxidem hořečnatým a tvorbou amorfni skelné fáze z přebytku oxidu křemičitého v důsledku působení tavicích oxidů [105; 106].



Obr. 38: Termické analýzy směsí s reaktivním oxidem hlinitým

Křivky termických analýz směsí s reaktivním oxidem hlinitým byly téměř identické s křivkami směsí s popílkem až do teploty 1200 °C. Endotermické peaky rozkladu fayalitu jsou více ploché v teplotním intervalu 1200–1300 °C a endotermické peaky syntézy spinelu a forsteritu se v grafu nacházejí okolo teploty 1450 °C [105; 106].

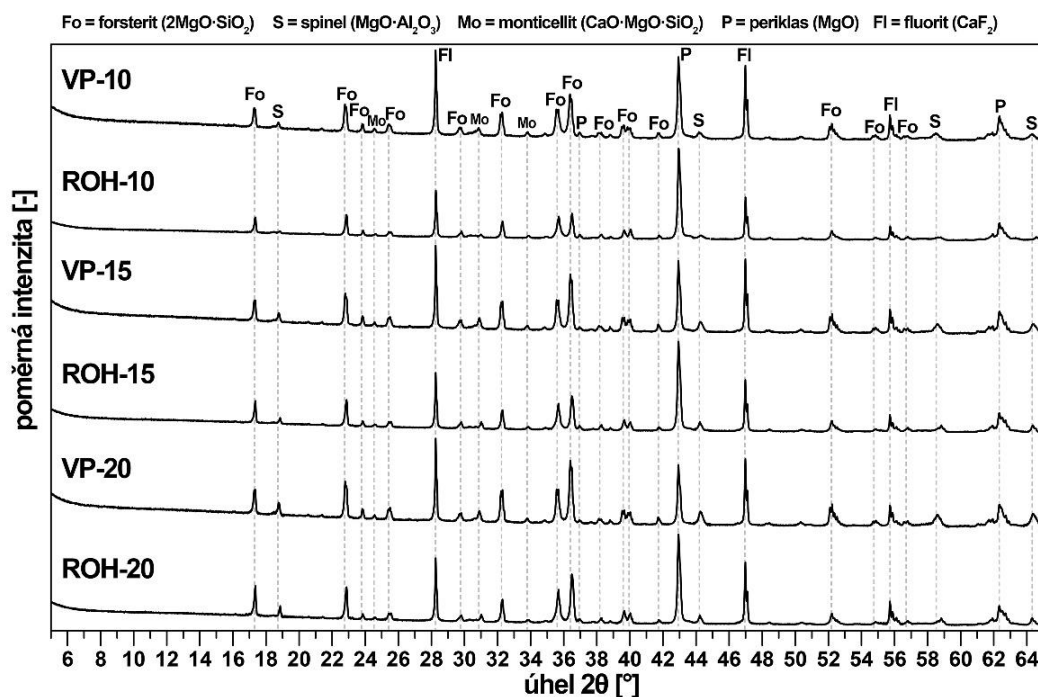
### 3.5.3 Laboratorní testování vypálených střepeů surovinových směsí

Pro srovnání byly všechny navržené a zhomogenizované surovinové směsi připraveny formováním z plastického těsta a po vysušení následoval výpal s maximální teplotou 1500 °C, dobou výdrže 2 hodiny a teplotním nárůstem 5 °C/min. Mezi experimenty prováděné na vypálených střepech ze surovinových směsí v rámci IV. etapy patřily tyto následující:

- Stanovení mineralogického složení surovinové směsi po výpalu
- Stanovení kvantitativního zastoupení fází pomocí Rietveldovy metody
- Analýza mikrostruktury pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu
- Stanovení nasákavosti, objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a zdánlivé hustoty dle ČSN EN 993-1
- Stanovení pevnosti v tahu za ohybu dle ČSN EN 993-6
- Stanovení trvalých délkových změn v žáru dle ČSN EN 993-10
- Stanovení koeficientu délkové teplotní roztažnosti dle ČSN EN 993-19
- Stanovení žárovzdornosti dle ČSN EN 993-12
- Stanovení únosnosti v žáru dle ČSN EN ISO 1893
- Stanovení odolnosti proti změnám teplot dle ČSN EN 993-11

#### *3.5.3.1 Analýza fázového složení a zastoupení fází ve vypálených střepech*

Fázové složení vypálených surovinových směsí v rámci IV. etapy bylo stanoveno pomocí rentgenové difrakční analýzy. Vyhodnocení a porovnání difraktogramů střepeů z navržených směsí proběhlo s kvantifikováním obsahu jednotlivých fází pomocí přesného množství fluoridu vápenatého ( $\text{CaF}_2$ ) jako vnitřního standardu a Rietveldovy metody. Difraktogramy střepeů z navržených směsí se nacházejí na Obr. 39.



Obr. 39: Vyhodnocení RTG difrakční analýzy střepeň ze všech navržených směsí

Ve vypálených vzorcích z navržených směsí byly identifikovány minerály forsterit, spinel, monticellit a periklas a rovněž se zde nacházela amorfní skelná fáze, jež je identifikovatelná zvlněním v oblasti úhlu  $2\theta$  v intervalu  $5\text{--}20^\circ$ . Fluorit byl do vzorků přidán jako vnitřní standard pro kvantifikaci zastoupení jednotlivých fází.

Tab. 54: Fázové složení navržených směsí po výpalu ve IV. etapě

| Fázové složení [%]                          | Označení směsí |        |       |        |       |        |
|---|----------------|--------|-------|--------|-------|--------|
|   | VP-10          | ROH-10 | VP-15 | ROH-15 | VP-20 | ROH-20 |
| Forsterit – 2MgO·SiO <sub>2</sub>           | 73,6           | 76,3   | 70,2  | 69,5   | 62,2  | 67,8   |
| Periklas – MgO                              | 7,8            | 6,4    | 6,7   | 10,7   | 8,7   | 11,6   |
| Spinel – MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7,6            | 7,7    | 9,9   | 9,8    | 12,0  | 12,2   |
| Monticellit – CaO·MgO·SiO <sub>2</sub>      | 5,4            | 5,8    | 6,0   | 5,7    | 6,7   | 5,3    |
| Amorfní skelná fáze – SiO <sub>2</sub>      | 5,6            | 3,8    | 7,2   | 4,3    | 10,4  | 3,1    |

Majoritní krystalickou fází ve všech zkoušených střepech byl forsterit o obsahu v intervalu  $62,2\text{--}76,3\%$ , minoritními krystalickými fázemi potom periklas o obsahu v intervalu  $6,4\text{--}11,6\%$ , spinel o obsahu  $7,6\text{--}12,2\%$  a monticellit o obsahu  $5,3\text{--}6,7\%$ . Všechny střepey taktéž obsahovaly minoritní podíl amorfní skelné fáze ( $3,1\text{--}10,4\%$ ).

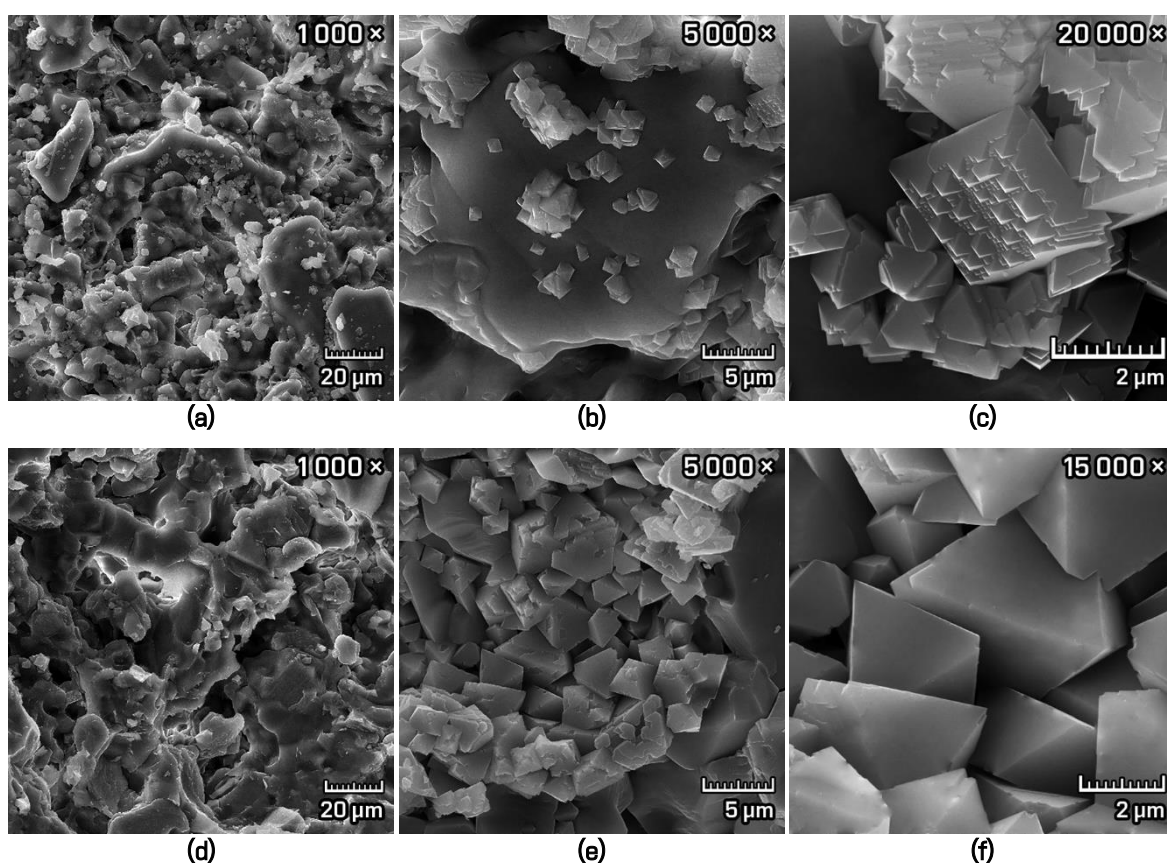
Jak vyplývá z předchozí etapy, ve směsích s popílkem dochází s jeho rostoucím množstvím po výpalu k poklesu podílu forsteritu za současného růstu podílu spinelu, monticellitu,

periklasu a amorfni skelné fáze v důsledku působení tavicích oxidů, jenž umožnily rozklad mullitu, který se nacházel v popílku a následnou syntézu spinelu a vznik taveniny.

Ve směsích s reaktivním oxidem hlinitým dochází ke stejným změnám v poměru obsahu jednotlivých fází, avšak pokles obsahu forsteritu není příliš vysoký a obsah amorfni skelné fáze je minimální.

### 3.5.3.2 Analýza mikrostruktury střepeů z navržených směsí ve IV. etapě

Mikrostruktura navržených surovinových směsí po výpalu byla sledována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Vzhledem k podobnosti jednotlivých mikrofotografií vypálených střepeů, které se pouze lišily obsahem vysokoteplotního popílku či reaktivního oxidu hlinitého byly vybrány mikrofotografie směsí VP-15 a ROH-15. Tyto směsi vyjadřují zásadní odlišnosti v mikrostruktuře mezi vzorky ze směsí s popílkem a reaktivním oxidem hlinitým. Mikrofotografie těchto střepeů se nacházejí na Obr. 40a–f při zvětšeních 1 000×, 5 000× a 15 000× respektive 20 000×.



Obr. 40: Mikrofotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu vypálených střepeů VP-15 (a, b, c), ROH-15 (g, h, i) při různých zvětšeních

Směsi obsahující vysokoteplotní popílek nebo reaktivní oxid hlinitý se po výpalu mezi sebou lišily pouze v počtu jednotlivých shluků a krystalů spinelu. Jednotlivé shluky krystalů i osamocené krystaly spinelu se ve všech střepech nacházely rovnoměrně rozprostřené mezi forsteritovou a amorfni skelnou maticí (Obr. 40a, b, d, e). Velikost jednotlivých krystalů spinelu byla 2–6  $\mu\text{m}$ .

Vzhledem se jednotlivé krystaly lišily v závislosti na zdroji  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v použitých vstupních surovinách. Krystaly spinelu syntetizované ze směsí s vysokoteplotním popílkem byly nepravidelné s neostrými hranami ve tvaru oktaedrů (dvojpyramid). Tyto krystaly také vykazovaly známky polymorfismu, dvojčatění krystalů a dalších krystalických deformací (Obr. 40c). Tento jev lze vysvětlit tím, že tyto krystaly spinelu se vytvořily nepřímo z rozkladu mullitu a následné reakce  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s  $\text{MgO}$  [107; 108].

Krystaly spinelu syntetizované ze směsí s reaktivním oxidem hlinitým byly více pravidelné a s hladkým povrchem, taktéž ve tvaru oktaedrů, bez známek polymorfismu či jiných krystalických deformací (Obr. 40f). Tyto krystaly spinelu se také nacházely ve forsteritové a amorfni skelné matici a také v mezerách a pórech mezi zrny. Krystaly spinelu ve směsích s reaktivním oxidem hlinitým byly syntetizovány napřímo reakcí  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s  $\text{MgO}$  bez mezistupňů.

*3.5.3.3 Stanovení fyzikálně–mechanických parametrů vypálených směsí ve IV. etapě*  
Fyzikálně–mechanické parametry směsí stanovené na navržených ve IV. etapě vypálených při 1500 °C se nacházejí v Tab. 55. Těmito parametry byly nasákavost, zdánlivá pórovitost, objemová hmotnost, zdánlivá hustota a pevnost v tahu za ohybu.

**Tab. 55:** Fyzikálně–mechanické parametry střepeů ze směsí navržených ve IV. etapě

| Parametry   | Označení směsí |        |       |        |       |        |
|---|----------------|--------|-------|--------|-------|--------|
|   | VP-10          | ROH-10 | VP-15 | ROH-15 | VP-20 | ROH-20 |
| Nasákavost [%]                                      | 13,3           | 8,5    | 8,1   | 4,2    | 6,4   | 7,6    |
| Zdánlivá pórovitost [%]                             | 21,1           | 22,3   | 19,8  | 15,6   | 14,2  | 21,6   |
| Objemová hmotnost [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] | 2440           | 2670   | 2490  | 2740   | 2690  | 2720   |
| Zdánlivá hustota [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]  | 2820           | 3050   | 2870  | 3110   | 3040  | 3090   |
| Pevnost v tahu za ohybu [MPa]                       | 17,5           | 18,8   | 18,4  | 22,6   | 19,4  | 19,2   |

Dle nasákavosti se jednotlivé zkoušené vzorky příliš nelišily, všechny střepey by se daly označit za hutné (nasákavost 2–12 %), kromě směsi VP-10, která je těsně nad hranicí

hutnosti. Zdánlivá pórovitost střepů se pohybovala v intervalu 14,2–22,3 %, což je typická pórovitost žárovzdorných výrobků vyráběných v průmyslu.

Objemová hmotnost střepů z jednotlivých směsí se taktéž příliš nelišila, její hodnoty ležely v intervalu 2440–2740 kg·m<sup>-3</sup>. Hodnoty zdánlivé hustoty se taktéž příliš nelišily a ležely v intervalu 2820–3110 kg·m<sup>-3</sup>. Pevnost v tahu za ohybu jednotlivých směsí byla velmi dobrá a hodnoty se nacházely v intervalu 17,5–22,6 MPa.

### 3.5.3.4 Stanovení tepelných a termomechanických parametrů ve IV. etapě

Tepelnými a termomechanickými parametry stanovenými na vypálených navržených směsích ve IV. etapě byly trvalé délkové změny v žáru, tedy smrštění výpalem, koeficient délkové teplotní roztažnosti, žárovzdornost, únosnost v žáru a odolnost proti náhlým změnám teplot (MOR<sub>reziduální</sub>). Výsledky výše zmíněných zkoušek se nacházejí v Tab. 56.

**Tab. 56:** Tepelné a termomechanické parametry navržených směsí po výpalu ve IV. etapě

| Parametry  | Označení směsí |        |       |        |       |        |
|--|----------------|--------|-------|--------|-------|--------|
|  | VP-10          | ROH-10 | VP-15 | ROH-15 | VP-20 | ROH-20 |
| Smrštění výpalem [%]   | 7,2            | 7,7    | 8,5   | 7,9    | 11,3  | 8,6    |
| Koeficient délkové teplotní roztažnosti $\alpha_{20-500\text{ °C}}$ [ $\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ] | 10,49          | 10,12  | 10,17 | 9,91   | 9,38  | 9,72   |
| Žárovzdornost [°C]   | 1695           | 1730   | 1690  | 1730   | 1670  | 1715   |
| Únosnost v žáru $T_{0,5}$ [°C]   | 1610           | 1665   | 1600  | 1650   | 1585  | 1645   |
| MOR <sub>reziduální</sub> [%]  | 30,5           | 40,3   | 34,8  | 45,4   | 26,7  | 42,8   |

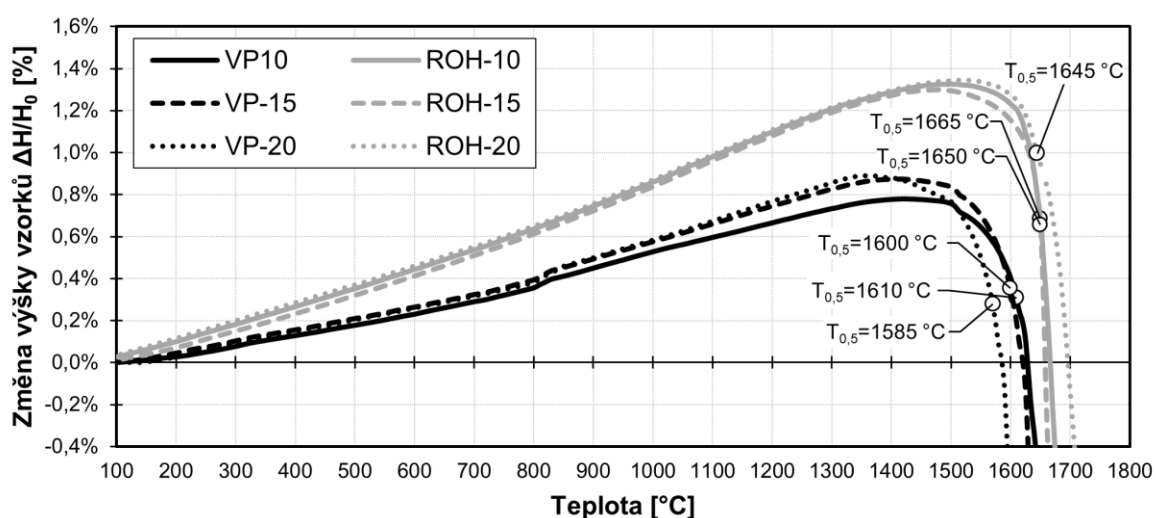
Smrštění výpalem bylo téměř u všech střepů podobné s hodnotami v intervalu 7,2–8,6 %, směs VP-20 měla smrštění výpalem mírně vyšší s hodnotou 11,3 %, což bylo způsobeno zhutněním struktury v důsledku působení vyššího množství tavících oxidů.

Koeficient délkové teplotní roztažnosti v intervalu 20–500 °C byl vypočítán z křivek dilatačně–kontrakční termické analýzy (DKTA). Hodnota tohoto koeficientu mírně klesala s přibývajícím množstvím vzniklého spinelu ve směsích v důsledku nižší hodnoty koeficientu délkové teplotní roztažnosti spinelu. Hodnoty koeficientu délkové teplotní roztažnosti byly v porovnání nižší u směsí s vysokoteplotním popílkem v důsledku vzniku vyššího množství amorfní skelné fáze, která má rovněž nižší koeficient teplotní roztažnosti, než forsterit či spinel.

Hodnoty žárovzdorností byly u směsí s popílkem nižší (1670–1695 °C), než u směsí s reaktivním oxidem hlinitým (1715–1730 °C) v důsledku vyššího obsahu tavicích oxidů a množství vzniklé amorfnní skelné fáze, avšak rozdíl mezi hodnotami byl do 5 %.

Únosnost v žáru směsí s popílkem dosahovala hodnot 1585–1610 °C a u směsí s reaktivním oxidem hlinitým dosahovala hodnot 1645–1665 °C. Maximální rozdíl mezi teplotami únosnosti v žáru mezi zkušebními vzorky těchto směsí byl opět téměř zanedbatelný (< 6 %).

Dle odolnosti proti náhlým změnám teplot ležely hodnoty reziduálních pevností v tahu za ohybu v intervalu 26,7–45,4 %. Nejvyšší hodnoty dosahovaly vzorky VP-15 a ROH-15.



Obr. 41: Graf průběhu zkoušky únosnosti v žáru směsí ve IV. etapě

Křivky průběhu zkoušky únosnosti v žáru se nacházejí na Obr. 41. Černou barvou jsou znázorněny křivky pro směsi s popílkem a šedou barvou pro směsi s reaktivním oxidem hlinitým. Rozdíl mezi jednotlivými směsmi byl minimální. Z hlediska zkoušky únosnosti v žáru se hodnotí teplota při smrštění zatíženého vzorku o 0,5 % ( $T_{0,5}$ ).

Rozdíl ve změně výšky vzorků mezi směsmi s popílkem a reaktivním oxidem hlinitým jsou z důvodu rozdílné teplotní roztažnosti fází, které se ve vypálených střepech nacházejí. Směsi s reaktivním oxidem hlinitým obsahovaly vyšší podíl periklasu, jenž má vyšší teplotní roztažnost než forsterit, a naopak směsi s vysokoteplotním popílkem obsahovaly vyšší podíl amorfnní skelné fáze, jenž má teplotní roztažnost nižší než forsterit.

Vyhodnocením všech parametrů a výsledků zkoušek lze dospět k závěru, že optimální množství spinelu ve vypálených směsích je do 10 %, tedy v surovinových směsích s vysokoteplotním popílkem VP-10, VP-15 a jejich ekvivalentu s reaktivním oxidem

hořečnatým ROH-10 a ROH-15. Střepty těchto směsí vykazovaly vysoké množství forsteritové fáze za současného nízkého obsahu amorfni skelné fáze, dobré fyzikálně–mechanické vlastnosti a zároveň poměrně nevýrazné snížení žárovzdorných vlastností. Na těchto směsích bylo provedeno testování korozní odolnosti kelímkovou zkouškou, které je popsáno v následující kapitole.

### **3.5.4 Ověření aplikovatelnosti v průmyslu – testování korozní odolnosti**

Vybrané střepty na bázi surovinových směsí VP-10, VP-15, ROH-10 a ROH-15 byly podrobeny testování korozní odolnosti pomocí kelímkové zkoušky v důsledku ověření jejich aplikovatelnosti v různých průmyslech, ve kterých se forsteritová keramika běžně využívá jako žárovzdorná vyzdívka pecí. Těmito průmysly jsou především cementářský a metalurgický pro zpracování železa a neželezných kovů.

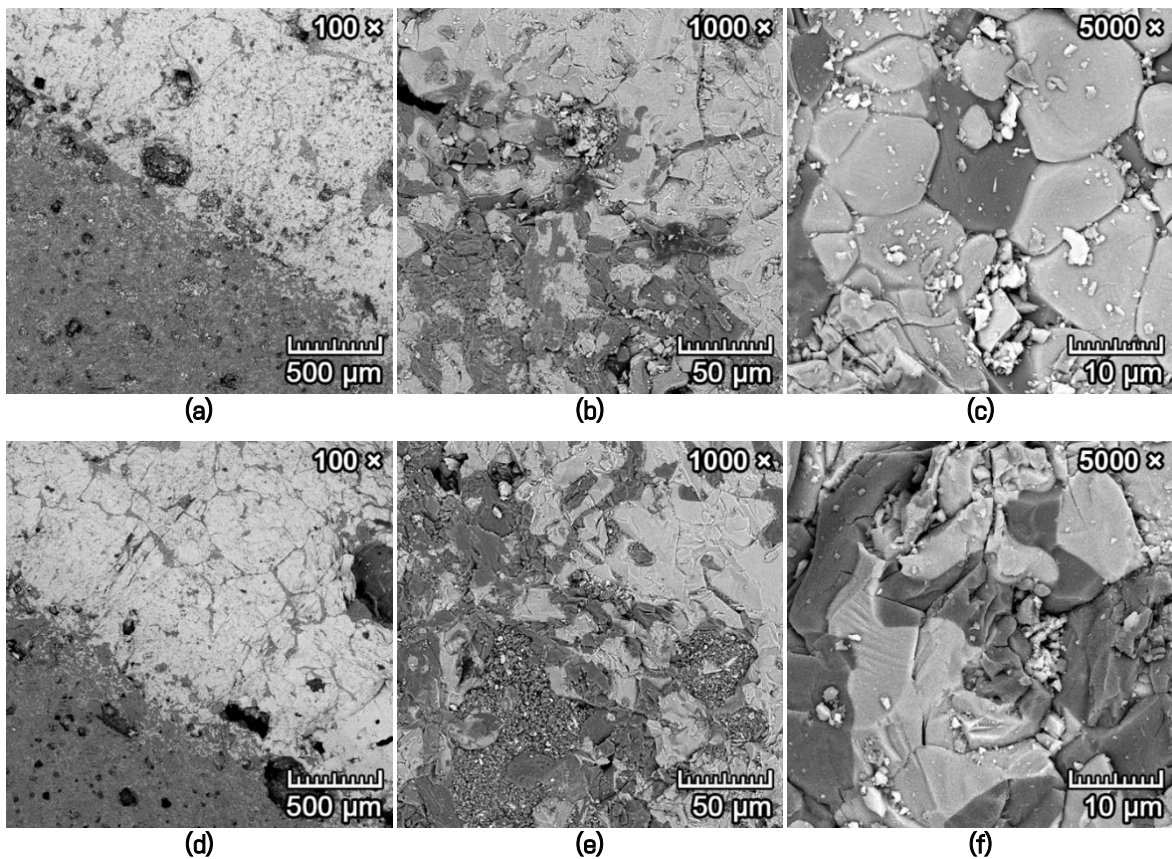
Zvolenými korozivními médii bylo železo, slínek, hliník a měď. Vyhodnocení korozní odolnosti proběhlo stanovením hloubky průniku korozivních látek a analýzou přechodných vrstev za pomoci mikrosnímků z rastrovacího elektronového mikroskopu s využitím energeticky disperzní rentgenové spektroskopie (EDX sonda).

Testování korozní odolnosti kelímků vyrobených z vybraných surovinových směsí vůči účinkům zvolených korozních médií bylo testováno při teplotě mírně vyšší, než je jejich bod tání s teplotní výdrží při této teplotě po dobu 5 hodin a teplotním nárůstem 5 °C/min. Po výpalu se jednotlivé kelímky svisle rozpůlili na diamantové pile, změřila se hloubka průsaku korozního média a ze středu přechodných vrstev se vyřízl vzorek pro rastrovací elektronový mikroskop.

#### *3.5.4.1 Korozní odolnost směsí vůči železu*

Korozní odolnost vybraných směsí vůči účinkům roztaveného železa byla testována při teplotě 1550 °C. Vzhledem k vyššímu atomovému číslu železa mohl být pro mikrofotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu využit detektor se zpětně odraženými elektrony (BSE), který dokáže detekovat různé úrovně signálů a rozlišit tím na snímcích keramiku od železa.

Na Obr. 42a–f se nachází mikrostruktury přechodných vrstev mezi keramikou z jednotlivých směsí (tmavě šedá) a železem (světle šedá). Z důvodů podobnosti jednotlivých snímků byly vybrány tři snímky (Obr. 42a–c) pro směsi s vysokoteplotním popílkem a tři snímky (Obr. 42d–f) pro směsi s reaktivním oxidem hlinitým.



**Obr. 42:** Mikrostruktura přechodných vrstev mezi železem (světle šedá) a keramikou z vybraných směsí (tmavě šedá), **(a–c)** směsí s popílkem, **(d–f)** směsí s reaktivním oxidem hlinitým

Na Obr. 42a, d lze pozorovat zvýšenou porozitu v blízkosti přechodné zóny mezi železem a keramikou, jenž byla způsobena vznikem fayalitu ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) ze zoxidovaného železa a amorfní skelné fáze (rovnice č. 31). Zvýšení porozity bylo intenzivnější ve směsích s vysokoteplotním popílkem v důsledku obsahu vyššího množství amorfní skelné fáze.



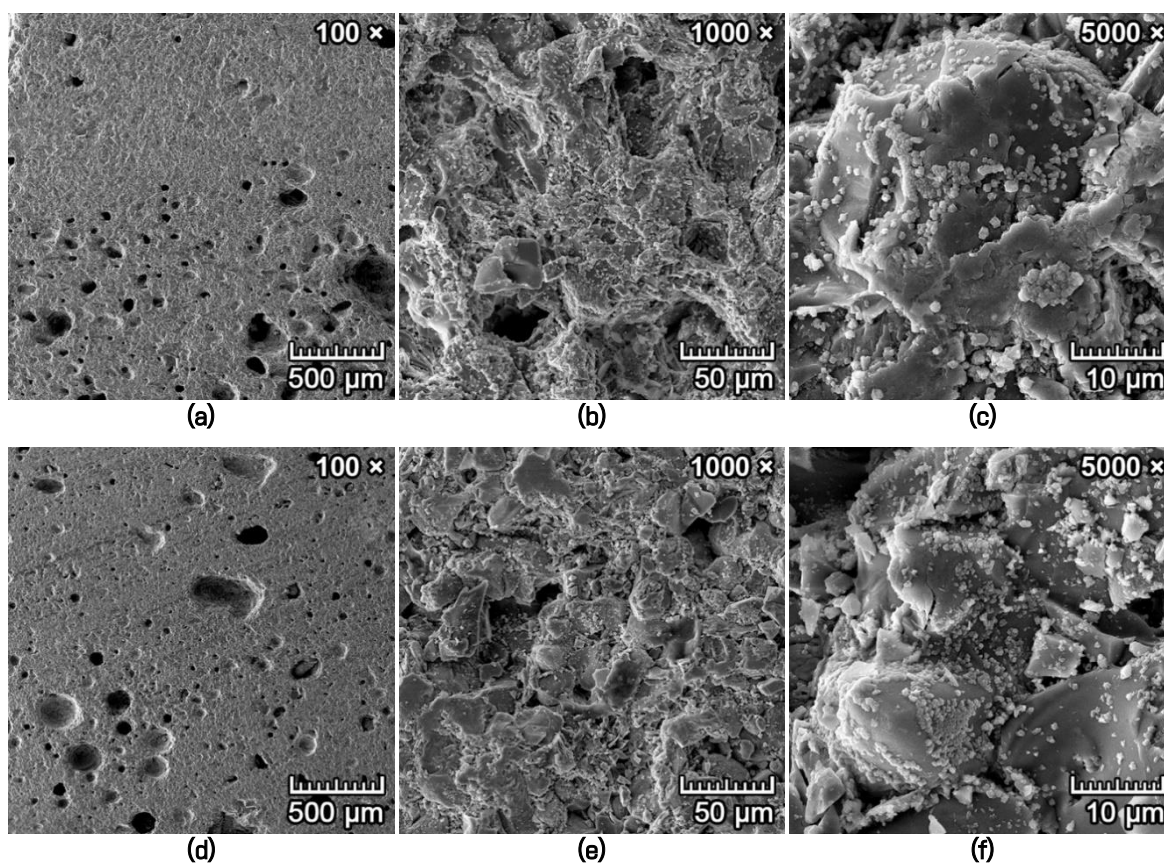
V blízkosti přechodné zóny mezi železem a keramikou byl také EDX sondou identifikován olivín s vyšším podílem oxidu železnatého ve formě fayalitu. Olivín použitý jako vstupní surovina pro výrobu směsí obsahoval zhruba 10 % fayalitu a olivín identifikovaný v blízkosti přechodné zóny obsahoval až 30 % fayalitu. Tyto olivínové krystaly s vyšším podílem fayalitu lze pozorovat na Obr. 42c, f jako světle šedé.

Hloubka penetrace železa do střepů ze směsí VP-10 až VP-20 byla však pouze 1–2 mm, v závislosti na obsahu spinelu, kdy s vyšším množstvím spinelu tedy směsi VP-20 náleží hodnota hloubky penetrace 1 mm, a to v důsledku nízké rozpustnosti spinelu vůči oxidům železa ve formě taveniny [109]. Hloubka penetrace železa ve směsích s reaktivním oxidem hlinitým byla zanedbatelná s hodnotou 0–2 mm, přičemž nižší hodnoty náležely střepům

s vyšším podílem spinelu. Lze tedy konstatovat, že korozní odolnost navržených směsí vůči účinkům taveniny železa je velmi dobrá.

#### 3.5.4.2 Korozní odolnost směsí vůči slínku

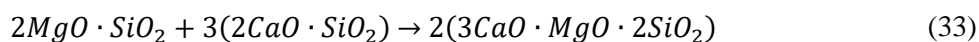
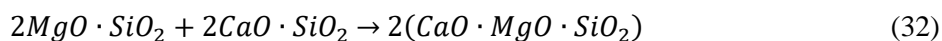
Korozní odolnost vybraných směsí vůči účinkům cementářského slínku byla testována při teplotě 1450 °C. Na Obr. 43a–f se nachází mikrostruktury přechodných vrstev mezi keramikou z jednotlivých směsí a slínkem. Z důvodů podobnosti atomových čísel prvků, jenž tvoří keramiku (Mg, Al, Si) a slínek (Ca, Al, Si) nemohl být využitý BSE detektor, proto byl použit detektor sekundárních elektronů (SE) společně s EDX sondou. V důsledku podobnosti jednotlivých snímků byly rovněž vybrány tři snímky (Obr. 43a–c) pro střepy směsí s vysokoteplotním popílkem a tři snímky (Obr. 43d–f) pro střepy směsí s reaktivním oxidem hlinitým.



**Obr. 43:** Mikrostruktura přechodných vrstev mezi slínkem a keramikou z vybraných směsí, (a–c) směsí s popílkem, (d–f) směsí s reaktivním oxidem hlinitým

Obr. 43a, d zachycují přechodnou vrstvu mezi keramikou a slínkem, kdy se v dolní části obou obrázků se zvýšenou porozitou nachází slínek, což bylo ověřeno pomocí EDX sondy, která v této spodní části identifikovala vyšší podíl vápenatých iontů. V oblasti přechodné zóny slínek reagoval s keramikou za tvorby monticellitu  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  (rovnice č. 32) a

merwinitu  $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$  (rovnice č. 33) z forsteritu a dikalciumsilikátu (belitu). Oba tyto minerály byly identifikovány pomocí EDX sondy.



Z důvodu pomalého chlazení vzorků po ukončení zkoušky korozní odolnosti došlo k rozpadu trikaliumsilikátu (alitu) na dikalciumsilikát (belit) a volné CaO. Toto volné CaO lze spatřit jako velmi drobné kubické krystaly o velikosti zhruba 1  $\mu\text{m}$  na Obr. 43c, f.

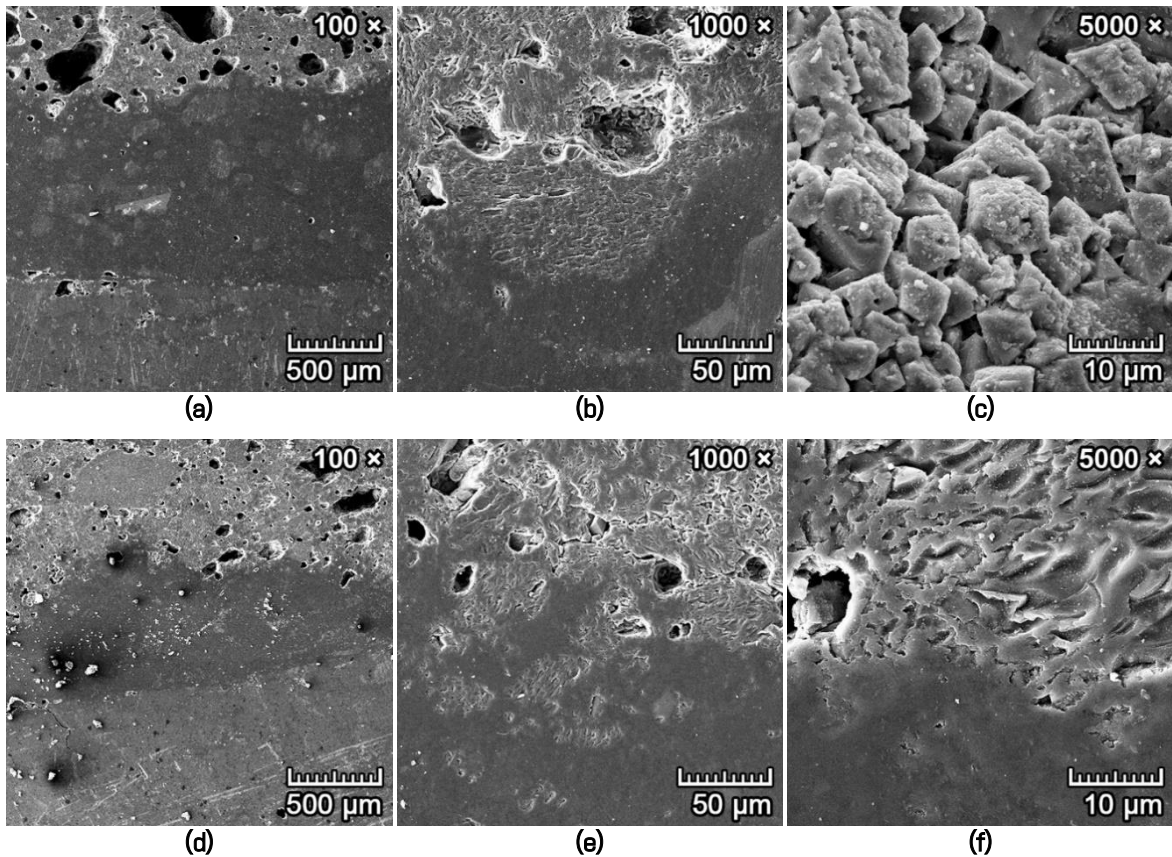
Hloubka penetrace slínku do keramiky ze směsí s vysokoteplotním popílkem byla 2 mm ve směsi VP-20, 2,2 mm ve směsi VP-15 a 3 mm ve směsi VP-10. S vyšším množstvím spinelu ve směsi byla tedy korozní odolnost vůči slínku vyšší.

Hloubka penetrace slínku do keramiky ze směsí s reaktivním oxidem hlinitým byla v intervalu 1,1–2,4 mm, přičemž nižší hodnoty náleží směsi ROH-20 s vyšším podílem spinelu.

#### *3.5.4.3 Korozní odolnost směsí vůči hliníku*

Korozní odolnost vybraných směsí vůči účinkům roztaveného hliníku byla testována při teplotě 700 °C. Z důvodů podobnosti atomových čísel prvků, jenž tvoří forsterit–spinelovou keramiku (Mg, Al, Si) a čistého hliníku (Al) nemohl být využit BSE detektor, proto bylo využito SE detektoru společně s EDX sondou.

Na Obr. 44a–f se nachází mikrostruktury přechodných vrstev mezi keramikou z jednotlivých směsí a hliníkem. Na Obr. 44a–c střepy směsí s vysokoteplotním popílkem a na Obr. 44d–f střepy směsí s reaktivním oxidem hlinitým.



**Obr. 44:** Mikrostruktura přechodných vrstev mezi hliníkem a keramikou z vybraných směsí, **(a–c)** směsi s popílkem, **(d–f)** směsi s reaktivním oxidem hlinitým

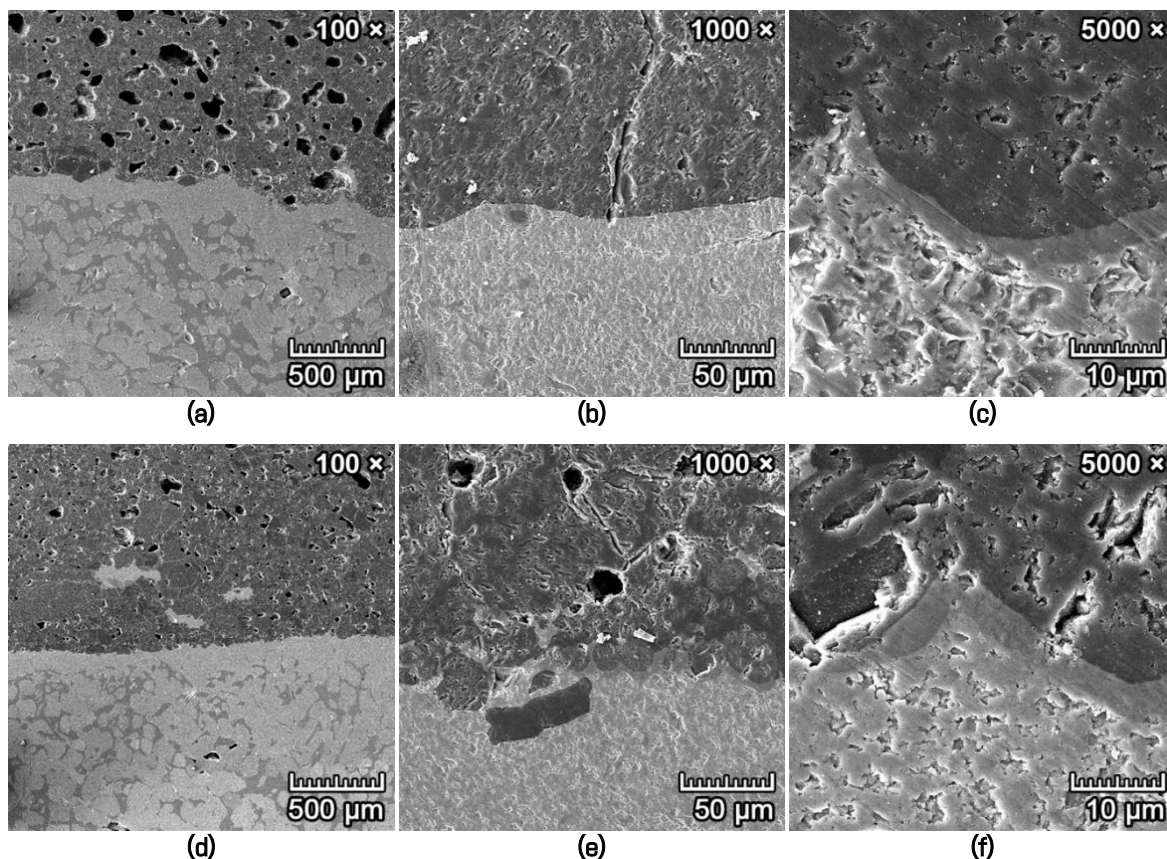
Na mikrofotografiích lze poměrně snadno rozlišit roztavený hliník od keramiky, kdy hliník je na snímcích zobrazen tmavě šedou barvou s hladkým povrchem a keramika je světleji šedá a obsahuje různé velké póry. Na Obr. 44a, d lze pozorovat i přechodnou zónu mezi hliníkem a keramikou o tloušťce mezi 500–1000  $\mu\text{m}$ .

V přechodné vrstvě byly identifikovány minerály spinel ( $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) s převahou korundu, tedy oxidu hlinitého v důsledku vytvoření oxidované vrstvy hliníku při kontaktu s keramikou. V přechodné vrstvě rovněž došlo k vyplnění pórů hliníkem, který následně zoxidoval. Ve spodní části Obr. 44a, d se pak nacházel pouze čistý hliník. Na Obr. 44c lze pozorovat krystaly spinelu pokryté oxidem hlinitým.

Hloubka penetrace hliníku do keramiky ze směsi s vysokoteplotním popílkem byla v intervalu 0,5–1,0 mm a do keramiky ze směsi s reaktivním oxidem hlinitým v intervalu 0,2–0,6 mm. Korozní odolnost všech směsí vůči působení taveniny hliníku je velmi dobrá.

#### 3.5.4.4 Korozní odolnost směsí vůči mědi

Korozní odolnost vybraných směsí vůči účinkům roztavené mědi byla testována při teplotě 1100 °C. Bylo využito SE detektoru společně s EDX sondou, přičemž SE detektor dokázal zřetelně rozlišit mezi mědí (světle šedá a hladká) a keramikou (tmavě šedá a pórovitá). Na Obr. 45a–f se nachází mikrostruktury přechodných vrstev mezi keramikou z jednotlivých směsí a mědí. Na Obr. 45a–c střepy směsí s vysokoteplotním popílkem a na Obr. 45d–f střepy směsí s reaktivním oxidem hlinitým.



**Obr. 45:** Mikrostruktura přechodných vrstev mezi mědí a keramikou z vybraných směsí, (a–c) směsí s popílkem, (d–f) směsí s reaktivním oxidem hlinitým

Přechodná zóna mezi mědí (světle šedá) a keramikou (tmavě šedá) je velmi snadno rozlišitelná. Měď s keramikou prakticky nereagovala, vytvořila se pouze velmi tenká vrstva zoxidované mědi (Obr. 45c, f uprostřed) o tloušťce 2–13 μm. V této vrstvě se nacházel především oxid měďnatý CuO a oxid měďný Cu<sub>2</sub>O. Světle šedá spodní část na Obr. 45a–f obsahovala téměř čistou měď s inkluzemi oxidu měďnatého ve formě tmavších žil viditelných ve spodní části Obr. 45a, d.

Hloubka penetrace mědi do střepů směsí s vysokoteplotním popílkem byla pouze 4–13 μm, tedy 0,004–0,013 mm. Hloubka penetrace mědi do střepů směsí s reaktivním oxidem

hlinitým byla taktéž pouze 2–8  $\mu\text{m}$ , tedy 0,002–0,008 mm. Lze tedy konstatovat, že korozní odolnost všech směsí vůči účinkům roztavené mědi je výborná.

#### *3.5.4.5 Vyhodnocení výsledků testování korozní odolnosti vybraných směsí*

Dle rešerše literatury a výzkumných článků je korozní odolnost forsteritové keramiky vyráběné v průmyslu velmi dobrá vůči korozivním účinkům taveniny železa a železitých strusek. Obdobně má forsteritová keramika také vysokou korozní odolnost vůči působení cementářského slínku, se kterým téměř nereaguje až do 1500 °C [3; 4; 110; 111]. Zvýšením obsahu oxidu hlinitého ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ve směsi lze korozní odolnost vůči železu nadále vylepšit v důsledku nízké rozpustnosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v tavenině oxidů železa [109; 110; 112; 113].

Vysoký obsah oxidu hořečnatého ( $\text{MgO}$ ) má v zásaditých magnezitových výrobcích rovněž velmi dobrou korozní odolnost vůči neželezným kovům jako jsou hliník a měď díky vynikající oxidační odolnosti  $\text{MgO}$  prostřednictvím tvorby tuhých roztoků. Taveniny hliníku a mědi, které přijdou do kontaktu s žárovzdornými materiály na bázi  $\text{MgO}$  na jejich povrchu vytvářejí ochrannou oxidační vrstvu (přechodnou zónu), která zabraňuje dodatečné korozi či vnikání kovu do této keramiky [109; 110].

Výše uvedené poznatky korespondují s výsledky testování korozní odolnosti vybraných směsí vůči účinkům testovaných korozivních médií. Korozní odolnost směsí s vysokoteplotním popílkem i reaktivním oxidem hlinitým byla velmi vysoká. S rostoucím obsahem spinelu ve střepech rostla také korozní odolnost těchto směsí v důsledku snižování hloubky průsaku korozního média. Tedy korozní odolnost směsí VP-20 a ROH-20 byla vyšší než u směsí VP-10 a ROH-10.

#### **3.5.5 Finální selekce surovinových směsí dle dosažených parametrů**

V rámci IV. etapy disertační práce bylo zjištěno, že přidáním zdroje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do surovinové směsi pro syntézu forsteritu dojde výpalem k vytvoření minoritní krystalické fáze – spinelu. Toto minoritní množství spinelu ve forsteritové keramice způsobí diskontinuitu mikrostruktury střepe, což je způsobeno rozdílnou teplotní roztažností forsteritu a spinelu. Díky nižší délkové teplotní roztažnosti spinelu má forsterit–spinelová keramika lepší odolnost proti náhlým změnám teplot a pevnost v tahu za ohybu.

Ve směsích s vysokoteplotním popílkem došlo k synergickému působení spinelu a amorfní skelné fáze, jež vedla k lepší provázanosti jednotlivých zrn v matrixu amorfní skelné fázi. S rostoucím obsahem spinelu ve střepech rostla taktéž jejich odolnost proti náhlým změnám

teplot a pevnost v tahu za ohybu v důsledku snížení koeficientu délkové teplotní roztažnosti, avšak s rostoucím obsahem vysokoteplotního popílku rovněž mírně poklesla žárovzdornost a únosnost v žáru těchto směsí.

Vyhodnocením všech výsledných parametrů lze vyhodnotit, že směsi s obsahem 10 hm.% (VP-10) a 15 hm.% (VP-15) vysokoteplotního popílku z elektrárny Mělník dosahují téměř srovnatelných vlastností jako forsteritová keramika bez zdroje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (směs G). Ve směsích VP-10 a VP-15 došlo po výpalu k vytvoření 7–10 % spinelu, což vedlo ke snížení koeficientu délkové teplotní roztažnosti těchto směsí a následnému zlepšení odolnosti proti změnám teplot, jenž je obecně u forsteritové či magnezitové keramiky nízká. V důsledku zlepšení mikrostruktury pomocí jemně rozptýlených zrn spinelu ve forsteritové struktuře a propojení všech krystalických fází malým množstvím amorfni skelné fáze došlo rovněž ke zvýšení pevnosti v tahu za ohybu. Negativní dopad tavících oxidů nacházejících se v těchto střepech na jejich žárovzdorné vlastnosti je nižší než 5 %.

Pro ověření využitelnosti těchto směsí v průmyslu byla provedena zkouška korozní odolnosti vůči železu, cementářskému slínku, hliníku a mědi, kdy byla korozní odolnost směsí VP-10 a VP-15 srovnatelná s korozní odolností jejich analogickými směsmi ROH-10 a ROH-15, jenž obsahovaly vysoce čistý reaktivní oxid hlinitý pro syntézu stejného množství spinelu v těchto směsích. Z praktického hlediska lze tedy vhodný vysokoteplotní popílek využít jako potenciální náhradu primárních surovin pro syntézu forsterit–spinelové keramiky, jenž má vylepšené vlastnosti oproti forsteritové keramice.

Toto nahrazení primárních surovin může rovněž vést k úsporám z hlediska snížení potřebné teploty výpalu v důsledku působení malého množství tavících oxidů, které při výpalu vytvoří malé množství amorfni skelné taveniny, ve které probíhá syntéza reakcí v pevné fázi se spoluúčastí taveniny, čímž dochází k dřívějšímu zhutnění až slinutí keramických střepech.

## 4 ZÁVĚR

Hlavním cílem této disertační práce byla syntéza multifázové forsterit–spinelové keramiky s vylepšenými vlastnostmi v porovnání s běžnou forsteritovou keramikou. Hlavního cíle disertační práce bylo dosaženo porovnáním výsledných vlastností optimalizovaných surovinových směsí z pohledu jejich souhrnné technologie výroby, fázového složení, mikrostruktury, fyzikálně–mechanických a žárovzdorných vlastností. Postup řešení experimentální části disertační práce byl rozdělen do čtyř na sebe navazujících etap řešení.

Výstupem první etapy byly navržené surovinové směsi z vysoce čistých surovin pro ověření vlastností čisté forsteritové keramiky, z průmyslově využívaných surovin a analýza možného využití odpadních či druhotných surovin. Na těchto surovinových směsích bylo po výpalu stanoveno fázové složení, mikrostruktura, fyzikálně–mechanické a žárovzdorné parametry. Surovinové směsi, které dosahovaly nejlepších souhrnných parametrů byly optimalizací vybrány do další etapy řešení.

Výsledkem druhé etapy byly rovněž optimalizované surovinové směsi z pohledu vlivu různých technologií vytváření a vypalovacích teplot na jejich výsledné vlastnosti. Jako optimální způsob vytváření pro laboratorní testování bylo vybráno vytváření formováním z plastického těsta. Sledováním vlivu teploty výpalu pomocí DKTA analýzy, fázového složení, fyzikálně–mechanických a žárovzdorných vlastností byla pro navržené surovinové směsi zvolena teplota výpalu 1500 °C. V závěru etapy byly rovněž vybrány nejlepší surovinové směsi do další etapy řešení, přičemž bylo zjištěno, že nejlepších parametrů dosahovaly surovinové směsi, které obsahovaly multifázovou keramiku (směsi G a GJ). Směs G obsahovala průmyslově využívané suroviny olivín a měkce pálenou magnézii, po výpalu byla tvořena dvojfázovou forsterit–magnezitovou keramikou. Směs GJ obsahovala olivín, měkce pálenou magnézii a vysokoteplotní popílek a po výpalu byla tvořena trojfázovou forsterit–spinel–magnezitovou keramikou.

Třetí etapa se zabývala sledováním vlivu akcesorických oxidů ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{K}_2\text{O}$ ) v optimalizovaných směsích z předchozí etapy. Pomocí stanovení jejich obsahu a porovnáním výsledných vlastností z pohledu fázového složení, mikrostruktury, fyzikálně–mechanických a žárovzdorných vlastností bylo provedeno zhodnocení jejich vlivu a byly stanoveny jejich limitní hodnoty v navržených surovinových směsích. Limitní hodnota oxidu železitého ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) byla stanovena do 8 %, oxidu vápenatého ( $\text{CaO}$ ) do 2,9 % a alkálií

(Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O) do 0,7 %. Při těchto stanovených limitních hodnotách akcesorických oxidů nedochází ke značnému zhoršení žárovzdorných vlastností za současného zlepšení odolnosti proti náhlým změnám teplot a pevnosti v tahu za ohybu v multifázové keramice. Porovnáním vlastností vybraných směsí po výpalu s průmyslově vyráběnými výrobky byly jejich vlastnosti z hlediska chemického a fázového složení a vybraných vlastností po výpalu porovnatelné.

Čtvrtá etapa byla zaměřena na testování této multifázové forsterit–spinelové keramiky s vysokoteplotním popílkem oproti totožné keramice s čistým reaktivním oxidem hlinitým. Druhá polovina této etapy byla zaměřena na ověření aplikovatelnosti navržených směsí v průmyslu pomocí testování korozní odolnosti vůči železu, cementářskému slínku, hliníku a mědi. Bylo zjištěno, že směsi s obsahem 10 hm.% (VP-10) a 15 hm.% (VP-15) vysokoteplotního popílku z elektrárny Mělník dosahují téměř srovnatelných vlastností jako forsteritová keramika bez zdroje Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (směs G) či jejich ekvivalentní směsi s reaktivním oxidem hlinitým ROH-10 a ROH-15. Ve směsích s popílkem došlo k vytvoření 7–10 % spinelu a do 10 % amorfní skelné fáze, což vedlo ke snížení koeficientu délkové teplotní roztažnosti těchto směsí, což mělo za následek zlepšení odolnosti proti náhlým změnám teplot a zvýšení pevnosti v tahu za ohybu. Dopad tavících oxidů nacházejících se v těchto směsích na žárovzdorné vlastnosti je nižší než 5 %.

Celkový přínos této disertační práce spočívá v možnosti využití vhodného vysokoteplotního popílku jako potenciální částečnou náhradu primárních surovin pro syntézu multifázové forsterit–spinelové keramiky, jenž má vylepšené vlastnosti oproti forsteritové keramice z pohledu mikrostruktury, odolnosti proti náhlým změnám teplot a pevností v tahu za ohybu. Toto nahrazení primárních surovin může rovněž vést k úsporám při snížení potřebné teploty výpalu v důsledku působení malého množství tavících oxidů, které při výpalu vytvoří malé množství amorfní skelné taveniny, ve které probíhá syntéza reakcí v pevné fázi se spoluúčastí taveniny, čímž dochází k dřívějšímu zhutnění až slinutí keramických střeptů.

Metody a výsledky této disertační práce se mohou stát podkladem pro syntézu jiných žárovzdorných materiálů využívaných především v metalurgickém či cementářském průmyslu, jenž zaujímají přes 80 % světové spotřeby žárovzdorných materiálů jako jsou vysocehlinité, korundové, grafitové, šamotové, magnezitové, magnezio-spinelové a magnezio-chromité při hledání optimalizace surovinové směsi s potenciálním využitím vhodných alternativních surovin pro syntézu multifázové žárovzdorné keramiky.

## 5 PŘÍNOS PRO VĚDNÍ OBOR A PRAXI

Vědecký přínos této disertační práce spočívá v samotné technologii výroby, tedy v návrhu a optimalizaci surovinových směsí s využitím vysokoteplotního popílku, u kterých při výpalu dochází k rozkladu aluminosilikátové (mullitové) fáze beze zbytku na jednotlivé oxidy, které společně s oxidem hořečnatým reagují za vzniku spinelu a forsteritu, tedy multifázovou forsterit–spinelovou keramiku. Dalším významným přínosem je samotné otestování korozní odolnosti těchto směsí vůči působení koroze taveninou železa, slínku, hliníku a mědi. Všechny výše uvedené poznatky byly publikovány v impaktovaných časopisech v kvartilu Q2 dle databáze Web of Science [114; 115].

Praktický význam této disertační práce je řešení aktuálních požadavků na ekonomickou a ekologickou stránku výroby žárovzdorných keramických materiálů, přičemž prioritou je především snaha o snížení teploty výpalu z důvodu stále rostoucích cen energií, ale také hledání možnosti úpravy surovinových směsí pro nahrazení stále dražších a méně dostupných primárních surovin, jejichž producenty a exportéry bývá většinou pouze několik států na celém světě. Optimalizací surovinových směsí využitím alternativních surovin dochází k úspoře primárních surovinových zdrojů, které nejsou nevyčerpatelné se současným možným snížením teploty výpalu v důsledku stanoveného množství akcesorických oxidů. Výběrem správné optimalizované skladby surovinových směsí lze rovněž dosáhnout některých vylepšených vlastností oproti původnímu výrobku v důsledku synergického působení různých fází. Praktický význam rovněž spočívá ve výsledcích ověření aplikovatelnosti navržených směsí v průmyslu pomocí testování korozní odolnosti vůči korozi taveninou železa, cementářského slínku, hliníku a mědi, jež představují 85 % průmyslových odvětví, ve kterých je této žárovzdorné keramiky využíváno. Vybrané střepe surovinových směsí byly také porovnány se současně vyráběnými průmyslovými výrobky, přičemž jsou z pohledu fázového složení a výsledných vlastností srovnatelné.

Pedagogický význam disertační práce spočívá v implementaci získaných zkušeností a vědomostí ohledně možných metod pro redukci teploty výpalu a využití různých druhotných a odpadních surovin pro laboratorní testování v rámci předmětu BJ014 – Speciální keramika, jehož náplní je právě studenty seznámit s žárovzdornými materiály vyráběnými v keramické technologii. V průběhu řešení disertační práce byla rovněž provedena inovace tohoto předmětu ve formě seznámení studentů s moderními programy pro vyhodnocení kvalitativního fázového složení keramického střepe.

## SEZNAM OBRÁZKŮ

|   |    |
|---|----|
| Obr. 1: Pyramida rozdělení žárovzdorných materiálů podle H. Bartela [9].....  | 13 |
| Obr. 2: (a) Idealizovaný krystal forsteritu v prostoru s vyznačenými Millerovy indexy; (b-d) pohled dolů na osy a, b, c v tomto pořadí [11] .....   | 14 |
| Obr. 3: Schématická idealizovaná struktura olivínu [12] .....   | 15 |
| Obr. 4: Ternární fázový diagram systému MgO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [14] .....   | 16 |
| Obr. 5: Binární fázový diagram systému MgO-SiO <sub>2</sub> [2] .....   | 17 |
| Obr. 6: Schematická struktura solu, gelu a xerogelu .....   | 22 |
| Obr. 7: Schéma technologie výroby litím ze suspenze .....   | 24 |
| Obr. 8: Schéma technologie výroby tažením z plastického těsta .....   | 25 |
| Obr. 9: Schéma technologie výroby lisováním z granulátu.....  | 26 |
| Obr. 10: Difraktograf PANalytical Empyrean XRD (vlevo); detail zdroje záření, detektoru a umístěného vzorku (vpravo) .....  | 47 |
| Obr. 11: Rastrovací elektronový mikroskop Tescan MIRA3 (vlevo); pohled do vakuové komory mikroskopu s různými detektory (vpravo) .....  | 48 |
| Obr. 12: Zařízení pro DTA/TG analýzu Mettler Toledo TGA/DSC 1 .....   | 52 |
| Obr. 13: Dilatometr od firmy CLASIC CZ s.r.o. pro měření teplotní roztažnosti .....   | 54 |
| Obr. 14: Definice tvaru a rozměrů zkušebních žároměrek [96].....  | 55 |
| Obr. 15: Vynesení hodnot do grafu a sestavení křivky průběhu, osa X - teplota [°C], osa Y změna od původní výšky [%] [97].....  | 56 |
| Obr. 16: Schéma postupu řešení I. etapy disertační práce .....  | 59 |
| Obr. 17: Rentgenová difrakční analýza všech vybraných vstupních surovin .....   | 65 |
| Obr. 18: Vyhodnocení RTG difrakční analýzy olivínů .....  | 67 |
| Obr. 19: Mikrofotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu vysoce čistých surovin (a) mastku, (b) magnezitu, (c) oxidu hořečnatého, (d) oxidu křemičitého .....   | 68 |
| Obr. 20: Mikrofotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu průmyslově využívaných surovin (a) olivínu, (b) magnezitu, (c) měkce pálené magnézie, (d) ostře pálené magnézie .....  | 69 |
| Obr. 21: Mikrofotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu vysokoteplotního popílku z elektrárny Mělník (a) zvětšení 1 000×; (b) zvětšení 10 000×; (c) vypálený při 1500 °C, zvětšení 1 000×; (d) vypálený při 1500 °C, zvětšení 10 000×..... | 70 |
| Obr. 22: Výsledky RTG difrakční analýzy střeptů ze základních směsí A–E.....  | 73 |
| Obr. 23: Výsledky RTG difrakční analýzy střeptů ze základních směsí F–J .....   | 74 |
| Obr. 24: Mikrofotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu střeptů ze směsi A (a, b, c), ze směsi B (d, e, f) a ze směsi C (g, h, i) při různých zvětšeních .....   | 75 |
| Obr. 25: Mikrofotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu střeptů ze směsi D (a, b, c), ze směsi E (d, e, f) a ze směsi F (g, h, i) při různých zvětšeních .....   | 76 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Obr. 26:</b> Mikrofotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu střepeů ze směsi G ( <b>a, b, c</b> ), ze směsi H ( <b>d, e, f</b> ), ze směsi I ( <b>g, h, i</b> ) a ze směsi J ( <b>j, k, l</b> ) při různých zvětšeních. | 77  |
| <b>Obr. 27:</b> Schéma postupu řešení II. etapy disertační práce .....  | 81  |
| <b>Obr. 28:</b> DKTA analýza surovinových směsí z II. etapy.....  | 86  |
| <b>Obr. 29:</b> Pálící křivky výpalu na 1400 °C a 1500 °C ve II. etapě .....  | 87  |
| <b>Obr. 30:</b> Porovnání výřezů difraktogramů směsí FG a GJ vypálených při 1400 °C a 1500 °C .....   | 88  |
| <b>Obr. 31:</b> Vyhodnocené difraktogramy z RTG difrakční analýzy navržených směsí ve II. etapě.....  | 89  |
| <b>Obr. 32:</b> Schéma postupu řešení III. etapy disertační práce.....  | 96  |
| <b>Obr. 33:</b> Vyhodnocení RTG difrakční analýzy pro všechny směsi po výpalu ve III. etapě .....   | 99  |
| <b>Obr. 34:</b> Mikrofotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu střepeů směsi G ( <b>a, b, c</b> ), střepeů směsi VP-20 ( <b>d, e, f</b> ) a střepeů směsi ROH-20 ( <b>g, h, i</b> ) při různých zvětšeních .....           | 101 |
| <b>Obr. 35:</b> Výsledky RTG difrakční analýzy porovnání vypálených směsí a průmyslových výrobků .....  | 107 |
| <b>Obr. 36:</b> Schéma postupu řešení IV. etapy disertační práce .....  | 111 |
| <b>Obr. 37:</b> Termické analýzy směsí s vysokoteplotním popílkem .....   | 112 |
| <b>Obr. 38:</b> Termické analýzy směsí s reaktivním oxidem hlinitým.....  | 113 |
| <b>Obr. 39:</b> Vyhodnocení RTG difrakční analýzy střepeů ze všech navržených směsí .....   | 115 |
| <b>Obr. 40:</b> Mikrofotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu vypálených střepeů VP-15 ( <b>a, b, c</b> ), ROH-15 ( <b>g, h, i</b> ) při různých zvětšeních .....   | 116 |
| <b>Obr. 41:</b> Graf průběhu zkoušky únosnosti v žáru směsí ve IV. etapě.....   | 119 |
| <b>Obr. 42:</b> Mikrostruktura přechodných vrstev mezi železem (světle šedá) a keramikou z vybraných směsí (tmavě šedá), ( <b>a–c</b> ) směsi s popílkem, ( <b>d–f</b> ) směsi s reaktivním oxidem hlinitým.....                    | 121 |
| <b>Obr. 43:</b> Mikrostruktura přechodných vrstev mezi slínkem a keramikou z vybraných směsí, ( <b>a–c</b> ) směsi s popílkem, ( <b>d–f</b> ) směsi s reaktivním oxidem hlinitým.....   | 122 |
| <b>Obr. 44:</b> Mikrostruktura přechodných vrstev mezi hliníkem a keramikou z vybraných směsí, ( <b>a–c</b> ) směsi s popílkem, ( <b>d–f</b> ) směsi s reaktivním oxidem hlinitým.....  | 124 |
| <b>Obr. 45:</b> Mikrostruktura přechodných vrstev mezi mědí a keramikou z vybraných směsí, ( <b>a–c</b> ) směsi s popílkem, ( <b>d–f</b> ) směsi s reaktivním oxidem hlinitým.....  | 125 |

## SEZNAM TABULEK

|  |    |
|--|----|
| Tab. 1: Fyzikální a chemické parametry čisté forsteritové keramiky [1; 2; 4] .....                         | 18 |
| Tab. 2: Chemické složení v hm. % surovinových směsí pro výrobu žárovzdorných forsteritových tvarovek.....  | 29 |
| Tab. 3: Základní vlastnosti průmyslově vyráběných žárovzdorných forsteritových tvarovek.....               | 29 |
| Tab. 4: Chemické a mineralogické složení typické průmyslově vyráběné forsteritové tvarovky.....            | 30 |
| Tab. 5: Typické chemické složení olivínů v Evropě .....  | 36 |
| Tab. 6: Typické chemické složení serpentinu.....   | 36 |
| Tab. 7: Typické chemické složení masků v Evropě .....  | 37 |
| Tab. 8: Typické chemické složení magnezitů v Evropě.....   | 38 |
| Tab. 9: Typické chemické složení měkce a ostře pálené magnézie.....  | 39 |
| Tab. 10: Typické chemické složení dehydratovaného hydroxidu hořečnatého z mořské vody .....                | 40 |
| Tab. 11: Typické chemické složení sklářských písků z lokality Střeleč a Provodín .....                     | 40 |
| Tab. 12: Typické chemické složení kaolínů těžných v České republice .....                                  | 41 |
| Tab. 13: Typické chemické složení žárovzdorných jílu .....   | 42 |
| Tab. 14: Typické chemické složení lupků.....   | 43 |
| Tab. 15: Průměrné chemické složení elektrárenských popílků v ČR.....                                       | 44 |
| Tab. 16: Charakterizace použitých vysoce čistých vstupních surovin.....                                    | 60 |
| Tab. 17: Chemické složení použitých vysoce čistých surovin.....  | 60 |
| Tab. 18: Charakterizace upravených průmyslově využívaných surovin.....                                     | 61 |
| Tab. 19: Chemické složení použitých průmyslově využívaných vstupních surovin .....                         | 61 |
| Tab. 20: Přehled alternativních surovin obsahující majoritní podíl oxidu křemičitého ..                    | 62 |
| Tab. 21: Chemické složení vysokoteplotních popílků z elektráren a tepláren v ČR.....                       | 62 |
| Tab. 22: Rozhodovací matice pro výběr nejvhodnějšího popílku dle jejich chemického složení .....           | 63 |
| Tab. 23: Výpočet váhy kritérií metodou kvantitativního párového srovnání (Saatyho matice).....             | 63 |
| Tab. 24: Pokračování výpočtu váhy kritérií metodou kvantitativního párového srovnání (Saatyho matice)..... | 64 |
| Tab. 25: Výpočtová matice se zohledněním vah kritérií.....   | 64 |
| Tab. 26: Kvantitativní zastoupení fází ve všech vybraných vstupních surovinách.....                        | 66 |
| Tab. 27: Kvantitativní fázové zastoupení v olivínech .....   | 67 |
| Tab. 28: Složení základních surovinových směsí z vybraných vstupních surovin.....                          | 71 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tab. 29:</b> Kvantitativní zastoupení jednotlivých fází ve střepech základních směsí A–J74                    |     |
| <b>Tab. 30:</b> Naměřené fyzikálně–mechanické parametry základních směsí .....                                   | 78  |
| <b>Tab. 31:</b> Trvalé délkové změny v žáru a žárovzdornost základních směsí.....                                | 79  |
| <b>Tab. 32:</b> Složení základních surovinových směsí z vybraných vstupních surovin .....                        | 82  |
| <b>Tab. 33:</b> Naměřené hodnoty a výsledné vlastnosti licích suspenzí .....                                     | 83  |
| <b>Tab. 34:</b> Naměřené hodnoty a vlastnosti plastických těst.....  | 84  |
| <b>Tab. 35:</b> Hodnoty objemových hmotností výlisků při různé lisovací vlhkosti .....                           | 85  |
| <b>Tab. 36:</b> Fázové složení vzorků vypálených při 1400 °C .....   | 90  |
| <b>Tab. 37:</b> Fyzikálně–mechanické parametry vzorků z navržených směsí ve II. etapě po výpalu na 1400 °C ..... | 90  |
| <b>Tab. 38:</b> Fyzikálně–mechanické parametry vzorků z navržených směsí ve II. etapě po výpalu na 1500 °C ..... | 91  |
| <b>Tab. 39:</b> Tepelné a termomechanické parametry směsí navržených ve II. etapě .....                          | 92  |
| <b>Tab. 40:</b> Rozhodovací matice pro výběr optimální surovinové směsi dle jejich výsledných vlastností.....    | 94  |
| <b>Tab. 41:</b> Kvantitativní párové srovnání vlastností surovinových směsí.....                                 | 94  |
| <b>Tab. 42:</b> Výpočtová matice se zohledněním vah kritérií pro jednotlivé surovinové směsi .....               | 95  |
| <b>Tab. 43:</b> Chemické složení vstupních surovin použitých v rámci III. etapy.....                             | 97  |
| <b>Tab. 44:</b> Složení navržených surovinových směsí z vybraných vstupních surovin.....                         | 98  |
| <b>Tab. 45:</b> Výsledné chemické složení surovinových směsí po výpalu .....                                     | 98  |
| <b>Tab. 46:</b> Fázové složení vypálených směsí v rámci III. etapy .....   | 100 |
| <b>Tab. 47:</b> Fyzikálně–mechanické parametry zkoušených střepech ve III. etapě .....                           | 102 |
| <b>Tab. 48:</b> Výsledné tepelné a termomechanické parametry vypálených směsí ve III. etapě .....                | 103 |
| <b>Tab. 49:</b> Chemické složení střepech vybraných směsí a průmyslových výrobků.....                            | 106 |
| <b>Tab. 50:</b> Fázové složení střepech z vybraných směsí v porovnání s průmyslovými výrobky .....               | 108 |
| <b>Tab. 51:</b> Porovnání parametrů vybraných směsí po výpalu s průmyslovými výrobky... ..                       | 108 |
| <b>Tab. 52:</b> Porovnání parametrů střepech s normovými požadavky na forsteritové izolační materiály .....      | 109 |
| <b>Tab. 53:</b> Složení navržených surovinových směsí v rámci IV. etapy .....                                    | 112 |
| <b>Tab. 54:</b> Fázové složení navržených směsí po výpalu ve IV. etapě.....                                      | 115 |
| <b>Tab. 55:</b> Fyzikálně–mechanické parametry střepech ze směsí navržených ve IV. etapě ..                      | 117 |
| <b>Tab. 56:</b> Tepelné a termomechanické parametry navržených směsí po výpalu ve IV. etapě.....                 | 118 |

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] KUTZENDÖRFER, Jaroslav a František TOMŠŮ. *Žárovzdorné materiály: díl 1*. 1. vyd. Praha: ČSVTS - Silikátová společnost České republiky, 2008. ISBN 978-80-02-02076-9.
- [2] HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDÖRFER. *Technologie keramiky*. 2. vyd. Praha: Silikátový svaz, 2008. ISBN 978-80-86821-48-1.
- [3] KINGERY, W. *Introduction to Ceramics*. 1st ed. New York: Wiley, 1960, 781 s. ISBN 978-0-471-47860-7.
- [4] BUDNIKOV, Petr Petrovič. *Technologie keramiky a žárovzdorného zboží*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1960. ISBN 978-0262523776.
- [5] ČSN EN ISO 10081-1. *Klasifikace žárovzdorných výrobků tvarových hutných - Část 1: Hlinitokřemičité výrobky*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2005.
- [6] ČSN EN ISO 10081-2. *Klasifikace žárovzdorných výrobků tvarových hutných - Část 2: Zásadité výrobky obsahující méně než 7 % zbytkového uhlíku*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2005.
- [7] ČSN EN ISO 10081-3. *Klasifikace žárovzdorných výrobků tvarových hutných - Část 3: Zásadité výrobky obsahující 7 % až 50 % zbytkového uhlíku*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2005.
- [8] ČSN EN ISO 10081-4. *Klasifikace žárovzdorných výrobků tvarových hutných - Část 4: Speciální výrobky*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2015.
- [9] ROUTSCHKA, Gerald a Hartmut WUTHNOW. *Praxishandbuch Feuerfeste Werkstoffe*. 5. vyd. Essen: Vulkan-Verlag, 2011. ISBN 978-3802731617.
- [10] VÁVRA, Václav a Zdeněk LOSOS. Systematická mineralogie: 7.9 Nesosilikáty. In: *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. Brno:

- Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzita, 2013 [cit. 2022-07-29]. Dostupné z: [https://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap\\_7\\_9\\_nesosil/kap\\_7\\_9\\_nesosil.htm#7.9.2](https://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_7_9_nesosil/kap_7_9_nesosil.htm#7.9.2).
- [11] BENO, Carl, John BOWMAN, Patrick LOURY, Lorraine TAPANILA a Diego FERNANDEZ. Evidence for dendritic crystallization of forsterite olivine during contact metamorphism of siliceous dolostones, Alta stock aureole, Utah. *Contributions to Mineralogy and Petrology* [online]. 2020, **175**(10), 1-26 [cit. 2022-08-13]. ISSN 0010-7999. Dostupné z: doi:10.1007/s00410-020-01734-9
- [12] STREKEISEN, Alex. Olivine structure. In: *Alexstrekeisen.it: Idealized structure of olivine projected perpendicular to the a-axis showing the positions of the M1 and M2 octahedral sites* [online]. 2006 [cit. 2022-07-29]. Dostupné z: [https://www.alexstrekeisen.it/immagini/diagrammi/olivine\\_structure.png](https://www.alexstrekeisen.it/immagini/diagrammi/olivine_structure.png)
- [13] BARTHELMY, David. Mineralogy Database. In: *Webmineral.com: Forsterite Mineral Data* [online]. 2012 [cit. 2022-07-29]. Dostupné z: <http://webmineral.com/data/Forsterite.shtml#.YuOiQHZBxPY>
- [14] Melting in the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ternary at 1 atm. In: *Science Education Resource Center* [online]. Northfield (Minnesota): Carleton College, 2007 [cit. 2022-08-13]. Dostupné z: <https://serc.carleton.edu/details/images/9434.html>
- [15] GOLDSCHMIDT, V. M. Olivine and Forsterite Refractories in Europe. *INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY* [online]. 1938, **30**(1), 32-34 [cit. 2022-08-13]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie50337a007>
- [16] KREMER, Dario, Simon ETZOLD, Judith BOLDT, Peter BLAUM, Klaus HAHN, Hermann WOTRUBA a Rainer TELLE. Geological Mapping and Characterization of Possible Primary Input Materials for the Mineral Sequestration of Carbon Dioxide in Europe. *Minerals* [online]. 2019, **9**(8), 1-12 [cit. 2022-03-17]. ISSN 2075-163X. Dostupné z: doi:10.3390/min9080485
- [17] WEST, Anthony R. Synthesis, Processing and Fabrication Methods. In: *Solid State Chemistry and Its Applications*. 2nd ed. Chichester: Wiley, 2014, s. 187-193. ISBN 978-1-119-94294-8.

- [18] SOKOLÁŘ, Radomír. *Keramika: Modul BJ01-M01*. Brno. Studijní opory. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební.
- [19] EXNAR, Petr. *Metoda sol-gel*. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2006. ISBN 80-737-2063-9.
- [20] EL HADRI, M., H. AHAMDANE a M.A. EL IDRISI RAGHNI. Sol gel synthesis of forsterite, M-doped forsterite (M=Ni, Co) solid solutions and their use as ceramic pigments. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2015, **35**(2), 765-777 [cit. 2022-02-16]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.024
- [21] KHARAZIHA, M. a M.H. FATHI. Synthesis and characterization of bioactive forsterite nanopowder. *Ceramics International* [online]. 2009, **35**(6), 2449-2454 [cit. 2022-05-03]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2009.02.001
- [22] SANOSH, K.P., A. BALAKRISHNAN, L. FRANCIS a T.N. KIM. Sol-gel synthesis of forsterite nanopowders with narrow particle size distribution. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2010, **495**(1), 113-115 [cit. 2016-04-20]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2010.01.097
- [23] JOSEPH, Sherlin, Senthil VENKATRAMAN, Naveensubramaniam VIJAYAKUMAR, M COLLIN a Sasikumar SWAMIAPPAN. Investigation on the compatibility of forsterite for tissue engineering application. *Materials Letters* [online]. 2022, **308**(1), 131188 [cit. 2022-06-11]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2021.131188
- [24] GHEITANCHI, R., M. KHARAZIHA a R. EMADI. Sr-doped forsterite nanopowder: Synthesis and biological properties. *Ceramics International* [online]. 2017, **43**(15), 12018-12025 [cit. 2022-05-30]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2017.06.054
- [25] TSAI, M.T. Preparation and crystallization of forsterite fibrous gels. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2003, **23**(8), 1283-1291 [cit. 2022-06-23]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/S0955-2219(02)00305-9

- [26] MIRJALILI, Fatemeh, Sahebali MANAFI a Frahnaz LOTFI. Examination of morphology, degradation and biocompatibility of fluorapatite–forsterite nanocomposite. *Ceramics International* [online]. 2020, **46**(13), 21256-21267 [cit. 2022-02-19]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2020.05.216
- [27] CHEN, Liugang, Guotian YE, Qingfeng WANG, Bart BLANPAIN, Annelies MALFLIET a Muxing GUO. Low temperature synthesis of forsterite from hydromagnesite and fumed silica mixture. *Ceramics International* [online]. 2015, **41**(2), 2234-2239 [cit. 2022-07-13]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2014.10.025
- [28] MIRHADI, S.M., A. FORGHANI a F. TAVANGARIAN. A modified method to synthesize single-phase forsterite nanoparticles at low temperature. *Ceramics International* [online]. 2016, **42**(7), 7974-7979 [cit. 2021-04-18]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2016.01.195
- [29] TAVANGARIAN, F. a R. EMADI. Effects of mechanical activation and chlorine ion on nanoparticle forsterite formation. *Materials Letters* [online]. 2011, **65**(1), 126-129 [cit. 2022-05-07]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2010.09.038
- [30] FATHI, M.H. a M. KHARAZIHA. Mechanically activated crystallization of phase pure nanocrystalline forsterite powders. *Materials Letters* [online]. 2008, **62**(27), 4306-4309 [cit. 2022-07-16]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2008.07.015
- [31] CHEN, Liugang, Guotian YE, Wenhui ZHOU, Jan DIJKMANS, Bert SELS, Annelies MALFLIET a Muxing GUO. Influence of MgO precursors on mechanically activated forsterite synthesis. *Ceramics International* [online]. 2015, **41**(10), 12651-12657 [cit. 2022-07-16]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2015.06.096
- [32] SAIDI, Roya, Mohammadhossein FATHI a Hamidreza SALIMIJAZI. Synthesis and characterization of bioactive glass coated forsterite scaffold for tissue engineering

- applications. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2017, **727**(1), 956-962 [cit. 2021-10-24]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2017.08.186
- [33] TANG, Huimin, Zhiwei PENG, Foquan GU et al. Chromium-promoted preparation of forsterite refractory materials from ferronickel slag by microwave sintering. *Ceramics International* [online]. 2021, **47**(8), 10809-10818 [cit. 2022-06-04]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2020.12.198
- [34] KHERADMANDFARD, Mehdi, Seyed KASHANI-BOZORG, Amir NOORI-ALFESHARAKI, Anoushe KHARAZI, Mansooreh KHERADMANDFARD a Narges ABUTALEBI. Ultra-fast, highly efficient and green synthesis of bioactive forsterite nanopowder via microwave irradiation. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2018, **92**(1), 236-244 [cit. 2022-05-29]. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2018.06.026
- [35] BARZEGAR BAFROOEI, H., T. EBADZADEH a H. MAJIDIAN. Microwave synthesis and sintering of forsterite nanopowder produced by high energy ball milling. *Ceramics International* [online]. 2014, **40**(2), 2869-2876 [cit. 2016-04-09]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2013.10.025
- [36] KESHAVARZ, Masoumeh, Touradj EBADZADEH a Sara BANIJAMALI. Preparation of forsterite/MBS (MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) glass-ceramic composites via conventional and microwave assisted sintering routes for LTCC application. *Ceramics International* [online]. 2017, **43**(12), 9259-9266 [cit. 2022-05-20]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2017.04.082
- [37] ČSN 72 1074. *Stanovení optimální a pracovní vlhkosti keramických těst Pfefferkornovým přístrojem*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2015.
- [38] LACH, Vladimír a Marcela DAŇKOVÁ. *Mikrostruktura stavebních látek*. 2. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1991, 178 s. ISBN 80-214-0309-8.
- [39] BOUHIFD, M., D. ANDRAULT, G. FIQUET a P. RICHEL. Thermal expansion of forsterite up to the melting point. *Geophysical Research Letters* [online]. 1996,

- 23(10), 1143-1146 [cit. 2022-02-27]. ISSN 00948276. Dostupné z: doi:10.1029/96GL01118
- [40] ANDO, Shigeru, Seiki FURUYA, Yutaka MOMIYAMA, Kiyoshi HAYAMA, Osamu OKAMOTO, Naoki WATANABE, Nobuo ISAKA a Masaki SATO. *Solid oxide fuel cell comprising a porous forsterite support and method for producing the same*. 2013. Německo. EP 2709196 A1. Uděleno 19.3.2014. Zapsáno 16.9.2013. Dostupné také z: <https://patents.google.com/patent/EP2709196A1/en>
- [41] GRIMM, Fabian, Norbert MENZLER a Olivier GUILLON. Selection of cathode materials for forsterite supported solid oxide fuel cells – Part I: Materials interactions. *Journal of Power Sources* [online]. 2020, **451**(1), 227607 [cit. 2022-07-28]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2019.227607
- [42] KINGERY, W., J. FRANCL, R. COBLE a T. VASILOS. Thermal Conductivity: X, Data for Several Pure Oxide Materials Corrected to Zero Porosity. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1954, **37**(2), 107-110 [cit. 2022-04-22]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1551-2916.1954.tb20109.x
- [43] SAMADI, H. a E. GARCÍA. Thermal conductivity of plasma sprayed forsterite/mullite coatings. *Ceramics International* [online]. 2014, **40**(9), 13995-13999 [cit. 2020-01-30]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2014.05.124
- [44] ZHAO, Fei, Lixin ZHANG, Zhen REN, Jinxing GAO, Xiaoyu CHEN, Xinhong LIU a Tiezhu GE. A novel and green preparation of porous forsterite ceramics with excellent thermal isolation properties. *Ceramics International* [online]. 2019, **45**(3), 2953-2961 [cit. 2019-01-17]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2018.09.296
- [45] ZHANG, Xiao, Jun DING, Hong ZHU, Cheng DENG a Wen YUAN. Effect of Particle Size on Properties of Novel Thermal Insulation Materials Synthesized by Molten Salt Method. *Key Engineering Materials* [online]. 2014, **602-603**, 644-647

- [cit. 2022-01-13]. ISSN 1662-9795. Dostupné z:  
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.602-603.644
- [46] LI, Keke, Fei ZHAO, Xia LIU, Haixiang MAI, Enxia XU, Yang HU, Jinxing GAO a Xinhong LIU. Fabrication of porous forsterite-spinel-periclase ceramics by transient liquid phase diffusion process for high-temperature thermal isolation. *Ceramics International* [online]. 2022, **48**(2), 2330-2336 [cit. 2022-06-27]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2021.10.012
- [47] CHEN, Ding, Huazhi GU, Ao HUANG, Meijie ZHANG, Fei ZHOU a Chunfeng WANG. Mechanical Strength and Thermal Conductivity of Modified Expanded Vermiculite/Forsterite Composite Materials. *Journal of Materials Engineering and Performance* [online]. 2016, **25**(1), 15-19 [cit. 2022-04-09]. ISSN 1059-9495. Dostupné z: doi:10.1007/s11665-015-1770-0
- [48] HOSSAIN, S.K.S., Lakshya MATHUR, Preetam SINGH a Manas MAJHI. Preparation of forsterite refractory using highly abundant amorphous rice husk silica for thermal insulation. *Journal of Asian Ceramic Societies* [online]. 2017, **5**(2), 82-87 [cit. 2022-06-06]. ISSN 2187-0764. Dostupné z: doi:10.1016/j.jascer.2017.01.001
- [49] JI, Wenling, Hengyong WEI, Yi CUI et al. Facile synthesis of porous forsterite nanofibres by direct electrospinning method based on the Kirkendall effect. *Materials Letters* [online]. 2018, **211**(1), 319-322 [cit. 2022-04-22]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2017.09.118
- [50] WANG, Shaoyang, Xin QI, Dabin QI, Xudong LUO, Ling ZHANG a Jiegang YOU. Study on the properties of periclase-forsterite lightweight heat-insulating refractories for ladle permanent layer. *Ceramics International* [online]. 2022, **48**(14), 20275-20284 [cit. 2022-08-03]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2022.03.308
- [51] TSAI, M.T. Synthesis of nanocrystalline forsterite fiber via a chemical route. *Materials Research Bulletin* [online]. 2002, **37**(13), 2213-2226 [cit. 2022-04-20]. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/S0025-5408(02)00926-1

- [52] SAQAEI, Mahboobe, Mohammadhossein FATHI, Hossein EDRIS, Vajihesadat MORTAZAVI a Nafisesadat HOSSEINI. Effects of adding forsterite bioceramic on in vitro activity and antibacterial properties of bioactive glass-forsterite nanocomposite powders. *Advanced Powder Technology* [online]. 2016, **27**(5), 1922-1932 [cit. 2022-05-26]. ISSN 09218831. Dostupné z: doi:10.1016/j.appt.2016.06.023
- [53] RAMESH, S., A. YAGHOUBI, K.Y. SARA LEE, K.M. CHRISTOPHER CHIN, J. PURBOLAKSONO, M. HAMDI a M.A. HASSAN. Nanocrystalline forsterite for biomedical applications: Synthesis, microstructure and mechanical properties. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2013, **25**(1), 63-69 [cit. 2022-05-13]. ISSN 17516161. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmbbm.2013.05.008
- [54] TEIMOURI, Abbas, Leila GHORBANIAN, Alireza NAJAFI CHERMAHINI a Rahmatollah EMADI. Fabrication and characterization of silk/forsterite composites for tissue engineering applications. *Ceramics International* [online]. 2014, **40**(5), 6405-6411 [cit. 2022-05-27]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2013.12.051
- [55] ZAMPIVA, Rúbia, Luiz ACAUAN, Leonardo DOS SANTOS, Ricardo DE CASTRO, Annelise ALVES a Carlos BERGMANN. Nanoscale synthesis of single-phase forsterite by reverse strike co-precipitation and its high optical and mechanical properties. *Ceramics International* [online]. 2017, **43**(18), 16225-16231 [cit. 2022-06-12]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2017.08.201
- [56] TANWAR, Vijeta, Sitender SINGH, Isha GUPTA, Pawan KUMAR, Harish KUMAR, Bernabe MARI a Devender SINGH. Preparation and luminescence characterization of Eu(III)-activated Forsterite for optoelectronic applications. *Journal of Molecular Structure* [online]. 2022, **1250**(2), 131802 [cit. 2022-05-18]. ISSN 00222860. Dostupné z: doi:10.1016/j.molstruc.2021.131802
- [57] NURBAITI, U., W.S.W. PRAYITNO, KHUMAEDI a S. PRATAPA. Optical characteristics of nano-forsterite powders with natural silica sand as source of Si.

- Materials Today: Proceedings* [online]. 2021, **44**(3), 3192-3194 [cit. 2022-06-25]. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2020.11.435
- [58] AHMAD, H.B. a I.T. MCKINNIE. Chromium doped forsterite ring laser. *Optics & Laser Technology* [online]. 1995, **27**(6), 403-406 [cit. 2022-06-04]. ISSN 00303992. Dostupné z: doi:10.1016/0030-3992(95)00031-3
- [59] SUN, Hong-Tao, Minoru FUJII, Noriko NITTA, Minoru MIZUHATA, Hidehiro YASUDA, Shigehito DEKI a Shinji HAYASHI. Molten-Salt Synthesis and Characterization of Nickel-Doped Forsterite Nanocrystals. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2009, **92**(4), 962-966 [cit. 2022-05-29]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1551-2916.2009.03026.x
- [60] BREMEN, Andreas, Tobias PLOCH, Adel MHAMDI a Alexander MITSOS. A mechanistic model of direct forsterite carbonation. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2021, **404**(1), 126480 [cit. 2022-06-09]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2020.126480
- [61] RAZA, Waseem, Nadeem RAZA, Henry AGBE, R.V. KUMAR, Ki-Hyun KIM a Jianhua YANG. Multistep sequestration and storage of CO<sub>2</sub> to form valuable products using forsterite. *Energy* [online]. 2018, **155**(1), 865-873 [cit. 2022-05-28]. ISSN 03605442. Dostupné z: doi:10.1016/j.energy.2018.05.077
- [62] STEEFEL, Carl a Li YANG. Secondary magnesite formation from forsterite under CO<sub>2</sub> sequestration conditions via coupled heterogeneous nucleation and crystal growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* [online]. 2021, **311**(1), 29-42 [cit. 2022-06-07]. ISSN 00167037. Dostupné z: doi:10.1016/j.gca.2021.07.030
- [63] HENEK, Milan, Jaroslav KUTZENDÖRFER, Karel LANG, Štefan PALČO a František TOMŠŮ. *Žárovzdorné materiály díl 8: Použití žárovzdorných materiálů*. 1. vyd. Praha: Silikátová společnost České republiky, 2016. ISBN 978-80-02-02669-3.
- [64] *SUROVINOVÉ ZDROJE ČESKÉ REPUBLIKY: NEROSTNÉ SUROVINY 2021* [online]. 1. vyd. Praha: Česká geologická služba, 2022, 484 s. ISBN 978-80-7673-030-4. ISSN 1801-6693. Dostupné také z:

<http://www.geology.cz/extranet/publikace/online/surovinove-zdroje/surovinove-zdroje-ceske-republiky-2021.pdf>

- [65] QOTAIBI, Z, A DIOURI, A BOUKHARI, M TAIBI a J ARIDE. Analysis of magnesia chrome refractories weared in a rotary cement kiln. *Annales de Chimie Science des Matériaux* [online]. 1998, **23**(1-2), 169-172 [cit. 2022-07-14]. ISSN 01519107. Dostupné z: doi:10.1016/S0151-9107(98)80048-2
- [66] XU, Tengteng, Yibiao XU, Yawei LI, Shaobai SANG, Qinghu WANG, Tianbin ZHU, Mithun NATH a Bo ZHANG. Corrosion mechanisms of magnesia-chrome refractories in copper slag and concurrent formation of hexavalent chromium. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2019, **786**, 306-313 [cit. 2022-07-14]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2019.01.314
- [67] DARRIE, Grant. Commercial Extraction Technology and Process Waste Disposal in the Manufacture of Chromium chemicals From Ore. *Environmental Geochemistry and Health* [online]. 2001, **23**(3), 187-193 [cit. 2022-07-14]. ISSN 02694042. Dostupné z: doi:10.1023/A:1012295927081
- [68] CHENG, T.W., Y.C. DING a J.P. CHIU. A study of synthetic forsterite refractory materials using waste serpentine cutting. *Minerals Engineering* [online]. 2002, **15**(4), 271-275 [cit. 2022-07-14]. ISSN 08926875. Dostupné z: doi:10.1016/S0892-6875(02)00021-3
- [69] NEMAT, S., A. RAMEZANI a S. EMAMI. Recycling of waste serpentine for the production of forsterite refractories: the effects of various parameters on the sintering behavior. *Journal of the Australian Ceramic Society* [online]. 2019, **55**(2), 425-431 [cit. 2022-07-14]. ISSN 2510-1560. Dostupné z: doi:10.1007/s41779-018-0250-z
- [70] MATHUR, Lakshya, S.K. SADDAM HOSSAIN, Manas MAJHI a Pradip ROY. Synthesis of nano-crystalline forsterite (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) powder from biomass rice husk silica by solid-state route. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* [online]. 2018, **57**(3), 112-118 [cit. 2022-07-14]. ISSN 03663175. Dostupné z: doi:10.1016/j.bsecv.2017.10.004

- [71] CHAKRABARTI, M., A. VIRKAR a H. MAITI. Formation of Forsterite Using Rice Husk Ash for High Frequency Insulation. *Transactions of the Indian Ceramic Society* [online]. 2014, **44**(1), 1-9 [cit. 2022-07-14]. ISSN 0371-750X. Dostupné z: doi:10.1080/0371750X.1985.10822718
- [72] ZENG, Li, Hongjuan SUN, Tongjiang PENG a Wenmiao ZHENG. Preparation of porous glass-ceramics from coal fly ash and asbestos tailings by high-temperature pore-forming. *Waste Management* [online]. 2020, **106**, 184-192 [cit. 2022-07-14]. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2020.03.008
- [73] SADEK, H., R. KHATTAB a M. ZAWRAH. Preparation of Porous Forsterite Ceramic Using Waste Silica Fumes by the Starch Consolidation Method. *Interceram - International Ceramic Review* [online]. 2016, **65**(4-5), 174-178 [cit. 2022-07-12]. ISSN 0020-5214. Dostupné z: doi:10.1007/BF03401166
- [74] LI, Jing, Qi WANG, Jihui LIU a Peng LI. Synthesis process of forsterite refractory by iron ore tailings. *Journal of Environmental Sciences* [online]. 2009, **21**(1), 92-95 [cit. 2022-07-12]. ISSN 10010742. Dostupné z: doi:10.1016/S1001-0742(09)60046-2
- [75] *Integrovaná prevence a omezování znečištění: BREF pro keramický průmysl* [online]. Praha: Ministerstvo průmyslu a obchodu, 2007 [cit. 2022-07-14]. Dostupné z: <https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecistení/referencni-dokumenty-bref/2016/12/BREF--FINAL.doc>
- [76] KARASIK, V., V. KOZDOBA, N. ROI et al. Magnesia spinel concrete with metallic inclusions for the bottoms of soaking pits. *Refractories* [online]. 1980, **21**(9-10), 509-512 [cit. 2022-06-24]. ISSN 0034-3102. Dostupné z: doi:10.1007/BF01386856
- [77] PAL, A, S BHARATI, S BOSE, S CHOUDHURY, G DAS a P PAL. Effect of component variation in CaO–SiO<sub>2</sub>–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slags on controlling corrosion of olivine based disposable tundish lining material. *Ironmaking & Steelmaking*

- [online]. 2013, **40**(7), 515-520 [cit. 2022-06-24]. ISSN 0301-9233. Dostupné z: doi:10.1179/1743281212Y.0000000070
- [78] SCHUILING, Roelof D. Olivine: a supergreen fuel. *Energy, Sustainability and Society* [online]. 2013, **3**(1), 1-4 [cit. 2022-06-19]. ISSN 2192-0567. Dostupné z: doi:10.1186/2192-0567-3-18
- [79] DEMOUCHEY, Sylvie. Defects in olivine. *European Journal of Mineralogy* [online]. 2021, **33**(3), 249-282 [cit. 2022-06-09]. ISSN 1617-4011. Dostupné z: doi:10.5194/ejm-33-249-2021
- [80] TSCHAUNER, Oliver, Chi MA, John BECKETT, Clemens PRESCHER, Vitali PRAKAPENKA a George ROSSMAN. Discovery of bridgmanite, the most abundant mineral in Earth, in a shocked meteorite. *Science* [online]. 2014, **346**(6213), 1100-1102 [cit. 2022-07-23]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1259369
- [81] MARYŠKA, Martin a Jindřich BLÁHA. Kinetics of hydration of magnesium oxide in aqueous suspension: PART 2 - the effect of conditions of firing basic magnesium carbonate on the specific surface area of magnesium oxide. *Ceramics – Silikáty* [online]. Prague, 1997, **41**(1), 21-27 [cit. 2022-06-20]. ISSN 1804-5847. Dostupné z: [https://www.irsm.cas.cz/materialy/cs\\_content/1997/Maryska\\_CS\\_1997\\_0000.pdf](https://www.irsm.cas.cz/materialy/cs_content/1997/Maryska_CS_1997_0000.pdf)
- [82] BONNEY, Oren V. *Recovery of magnesium as magnesium hydroxide from sea water*. 1980. USA. US4314985A. Uděleno 9.2.1982. Zapsáno 27.2.1980.
- [83] SOKOLÁŘ, Radomír, Lenka NEVŘIVOVÁ, Lucie VODOVÁ a Simona GRYGAROVÁ. *Žárovzdorné jíly v ČR a metodika posuzování jejich vlastností*. 1. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2012, 182 s. ISBN 978-80-7204-817-5.
- [84] SOKOLÁŘ, Radomír a Martin NGUYEN. Vlastnosti fluidních elektrarenských popílků s ohledem na jejich použitelnost ve výrobě pálených staviv. In: *TZB-info* [online]. Praha: Topinfo s.r.o., 2018 [cit. 2022-07-05]. Dostupné z: <https://stavba.tzb-info.cz/cihly-bloky-tvarnice/18458-vlastnosti-fluidnich-elektrarenskych-popilku-s-ohledem-na-jejich-pouzitelnost-ve-vyrobe-paleny-ch-staviv>

- [85] SNOB, Roman. Současný stav využitelnosti energetických produktů v ČR: Kvalita, budoucnost, disponibilita. In: *Konference – Vápno, cement, ekologie 2015*. Praha: Výzkumný ústav maltovin Praha, 2015, s. 1-19.
- [86] Analytické metody v mineralogii. In: *Studijní materiály a doplňující informace k předmětům "Mineralogie" a "Mineralogie a petrografie" pro studenty HGF VŠB-TU* [online]. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava [cit. 2022-07-21]. Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/malis/Analytick%E9%20metody.pdf>
- [87] Crystallography Open Database. In: *Crystallography Open Database* [online]. Cambridge: University of Cambridge, c2003-2022 [cit. 2022-06-21]. Dostupné z: <http://www.crystallography.net/cod/>
- [88] ICSD - the world's largest database for completely identified inorganic crystal structures. In: *ICSD: Inorganic Crystal Structure Database* [online]. Eggenstein-Leopoldshafen: FIZ Karlsruhe, c1987-2022 [cit. 2022-06-16]. Dostupné z: <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>
- [89] ČSN EN 993-6. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové (hutné) - Část 6: Stanovení pevnosti v ohybu při teplotě okolí*. 1. Praha: Český normalizační institut, 2019.
- [90] ČSN EN 993-1. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné - Část 1: Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a skutečné pórovitosti*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2019.
- [91] ČSN 72 5010. *Stanovení nasákavosti, zdánlivé pórovitosti, pórovitosti, objemové hmotnosti a zdánlivé hustoty vypálených keramických směsí a výrobků*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 1989.
- [92] ČSN 72 1083. *Termické rozborý keramických surovin*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2015.

- [93] ČSN EN 993-10. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné – Část 10: Stanovení trvalých délkových změn v žáru*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2021.
- [94] ČSN EN 993-19. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné - Část 19: Stanovení teplotní roztažnosti diferenční metodou*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2004.
- [95] ČSN EN 993-12. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné - Část 12: Stanovení žárovzdornosti*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 1998.
- [96] ČSN EN 993-13. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné - Část 13: Referenční žároměrky pro laboratorní použití. Specifikace*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 1996.
- [97] ČSN EN ISO 1893. *Žárovzdorné výrobky - Stanovení únosnosti v žáru - Diferenční metoda při stoupající teplotě*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2009.
- [98] ČSN EN 993-11. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné - Část 11: Stanovení odolnosti proti náhlým změnám teploty*. 1. Praha: Český normalizační institut, 2008.
- [99] ČSN P CEN/TS 15418. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky hutné - Směrnice pro stanovení koroze žárovzdorných výrobků působením tavenin*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2007.
- [100] ČSN EN 450-1. *Popílek do betonu – Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2013.
- [101] ČSN 72 1072. *Stanovení slínavosti keramických surovin a hmot*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2015.
- [102] BRAULIO, M.A.L., M. RIGAUD, A. BUHR, C. PARR a V.C. PANDOLFELLI. Spinel-containing alumina-based refractory castables. *Ceramics International*

- [online]. 2011, **37**(6), 1705-1724 [cit. 2022-06-11]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2011.03.049
- [103] ČSN EN 60672-3. *Keramické a skleněné izolační materiály – Část 3: Specifikace jednotlivých materiálů*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 1998.
- [104] MICHEL, Rudy, Mohamed AMMAR, Patrick SIMON, Emmanuel DE BILBAO a Jacques POIRIER. Behaviour of Olivine Refractories at High Temperature:: Agglomeration in a Fluidized Bed Reactor. *Refractories Worldforum* [online]. 2014, **6**(1), 95-98 [cit. 2022-07-06]. Dostupné z: [https://www.refractories-worldforum.com/php/paper\\_download.php?article\\_id=100283&hash=6f784ea91e](https://www.refractories-worldforum.com/php/paper_download.php?article_id=100283&hash=6f784ea91e)
- [105] DONG, Yingchao, Stuart HAMPSHIRE, Jian-er ZHOU, Zhanlin JI, Jiandong WANG a Guangyao MENG. Sintering and characterization of flyash-based mullite with MgO addition. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2011, **31**(5), 687-695 [cit. 2022-07-06]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.012
- [106] CAO, Jingjie, Xinfu DONG, Lingling LI, Yingchao DONG a Stuart HAMPSHIRE. Recycling of waste fly ash for production of porous mullite ceramic membrane supports with increased porosity. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2014, **34**(13), 3181-3194 [cit. 2022-07-06]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.011
- [107] ZHANG, Zhihui a Nan LI. Effect of polymorphism of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the synthesis of magnesium aluminate spinel. *Ceramics International* [online]. 2005, **31**(4), 583-589 [cit. 2022-06-07]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2004.06.025
- [108] NELSON, Stephen A. Twinning, Polymorphism, Polytypism, Pseudomorphism. In: *Tulane University* [online]. New Orleans (Louisiana): Tulane University, 2019 [cit. 2022-07-07]. Dostupné z: <https://www2.tulane.edu/~sanelson/eens211/twinning.htm>
- [109] PARK, Hyun, Youngjae KIM, Sookyung KIM, Taehee YOON, Yelim KIM a Yongsug CHUNG. A study on the wetting behavior of liquid iron on forsterite, mullite, spinel and quasi-corundum substrates. *Ceramics International* [online].

- 2018, **44**(15), 17585-17591 [cit. 2022-07-11]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2018.05.226
- [110] RUTMAN, D., I. SHCHETNIKOVA, E. KELAREVA, L. ZHOLOBOVA a V. PEREPELTSYN. Effect of metallurgical slag on ceramics processed from pure oxides, spinels, and forsterite. *Refractories* [online]. 1973, **14**(11-12), 701-705 [cit. 2022-07-11]. ISSN 0034-3102. Dostupné z: doi:10.1007/BF01285066
- [111] BRAULIO, M.A.L., A.G. MARTINEZ, A.P. LUZ, C. LIEBSKE a V.C. PANDOLFELLI. Basic slag attack of spinel-containing refractory castables. *Ceramics International* [online]. 2011, **37**(6), 1935-1945 [cit. 2022-07-11]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2011.02.007
- [112] SAKO, E.Y., M.A.L. BRAULIO a V.C. PANDOLFELLI. The corrosion resistance of microsilica-containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-spinel castables. *Ceramics International* [online]. 2012, **38**(6), 4783-4789 [cit. 2022-07-11]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2012.02.066
- [113] JEON, Junmo, Youngjo KANG, Joo PARK a Yongsug CHUNG. Corrosion-erosion behavior of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel refractory in contact with high MnO slag. *Ceramics International* [online]. 2017, **43**(17), 15074-15079 [cit. 2022-07-11]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2017.08.034
- [114] NGUYEN, Martin a Radomír SOKOLÁŘ. Impact of Fly Ash as a Raw Material on the Properties of Refractory Forsterite-Spinel Ceramics. *Minerals* [online]. 2020, **10**(9), 1-12 [cit. 2022-08-17]. ISSN 2075-163X. Dostupné z: doi:10.3390/min10090835
- [115] NGUYEN, Martin a Radomír SOKOLÁŘ. Corrosion Resistance of Novel Fly Ash-Based Forsterite-Spinel Refractory Ceramics. *Materials* [online]. 2022, **15**(4), 1-19 [cit. 2022-08-17]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma15041363