

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2019

Bc. Jakub Fridrich



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

CIHELNÝ RECYKLÁT JAKO SUROVINA PRO VÝROBU PÁLÍCÍCH POMŮCEK PRO CIHLÁŘSKÝ PRŮMYSL

BRICK RECYCLED AS A RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF REFRACTORIES FOR THE BRICK INDUSTRY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jakub Fridrich

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2019

ABSTRAKT

Cílem této diplomové práce je studium chování cihelného recyklátu ve směsi s hlinitanovým cementem. Výsledkem zkoumání, by měl být návrh přípravy a složení materiálu, který by mohl z části nebo zcela nahradit pálicí pomůcky používané při průmyslové výrobě cihel. Cílem práce je ověřit možnosti využití cihelného recyklátu právě pro tento účel. Využitím cihelného recyklátu jako suroviny pro pálicí pomůcky lze napomoci rozvíjení dlouhodobé snahy o bezodpadové výrobní procesy.

ABSTRACT

The focus of this thesis is the study of behavior of brick waste in the mixture with high alumina cement. The result of this research should be a draft of a composition and production process for material that could partly or fully substitute forging accessories in the brick production industry. The aim of this work is to verify the use of brick waste for such purpose. Usage of brick waste for refractories can help the current long-term effort for wasteless production processes.

KLÍČOVÁ SLOVA

Cihelný recyklát, hlinitanový cement, žárovzdorné materiály, výroba cihel.

KEYWORDS

Brick waste, high-alumina cement, refractories, brick production.

FRIDRICH, Jakub. *Cihelný recyklát jako surovina pro výrobu pálicích pomůcek pro cihlářský průmysl*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/117690>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Tomáš Opravil.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat vedoucímu práce, Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D., který byl velmi nápomocný při návrhu samotného výzkumu a interpretace naměřených dat. V neposlední řadě děkuji Ing. Jakubu Palovčíkovi, Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D. a Ing. Tomáši Solnému, Ph.D. za provedení analýz na jimi obsluhovaných laboratorních zařízeních.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Úvod do problematiky keramiky	8
2.1.1	Historie využití karmických materiálů	8
2.1.2	Dělení keramiky	8
2.1.3	Keramické suroviny.....	8
2.2	Stavební keramika.....	11
2.2.1	Cihlářské zeminy	11
2.2.2	Výroba pálených cihel	14
2.2.3	Chemické a fyzikální procesy při výpalu cihel.....	15
2.2.4	Vlastnosti cihlářských výrobků	18
2.3	Cihelný recyklát	20
2.3.1	Současné využití cihelného recyklátu.....	20
2.3.2	Aktuální výzkum v oblasti aplikace cihelných recyklátů	21
2.4	Žárovzdorné materiály	23
2.4.1	Žárovzdornost	23
2.4.2	Únosnost v žáru	25
2.5	Hydraulická pojiva.....	26
2.5.1	Cementy.....	26
2.6	Hlinitanový cement.....	28
2.6.1	Složení hlinitanového cementu.....	28
2.6.2	Výroba hlinitanového cementu.....	28
2.6.3	Hydratace hlinitanového cementu	30
2.6.4	Použitelnost hlinitanových cementů	32
3	Experimentální část	33
3.1	Seznam použitých materiálů	33
3.2	Analýza vstupních surovin.....	34
3.2.1	Sítová analýza velikosti částic	34
3.2.2	Laserová analýza velikosti částic.....	36
3.2.3	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	37
3.3	Příprava testovacích těles.....	38
3.4	Simulace výpalu v peci	39
4	Výsledky a diskuze.....	40
4.1	Analýza vstupních surovin.....	40
4.1.1	Sítová analýza CR	40
4.1.2	Analýza velikosti částic CR laserovou difrakcí.....	41

4.1.3	Analýza velikosti částic AC SECAR 71 laserovou difrakcí.....	42
4.2	Rentgenová difrakční analýza vstupních surovin	43
4.3	Vliv množství přidaného hlinitanového cementu na vlastnosti pálicích pomůcek na bázi cihelného recyklátu.....	44
4.4	Vliv uložení na vlastnosti pálicích pomůcek na bázi cihelného recyklátu	45
4.5	Vliv plastifikátoru na vlastnosti pálicích pomůcek na bázi cihelného recyklátu...	46
4.6	Vliv výpalu na vlastnosti pálicích pomůcek na bázi cihelného recyklátu	47
4.7	Testy opakovaného výpalu na vlastnosti pálicích pomůcek na bázi cihelného recyklátu	50
5	Závěr.....	54
6	Seznam použitých zdrojů	55
7	Seznam použitých zkratk a symbolů	58
	Přílohy	59
	Seznam příloh:.....	59

1 ÚVOD

S narůstající velikostí světové populace dochází k odpovídajícímu nárůstu potřeb moderní civilizace v řadě aspektů lidského života. Jedním z těchto aspektů moderního života je bydlení, které spolu s dalšími civilizačními nároky, např. na infrastrukturu, způsobuje výrazný nárůst činnosti ve stavebním průmyslu. Z odhadů Organizace spojených národů (OSN), že do roku 2050 dojde k téměř 30% nárůstu populace (oproti roku 2017) je možné usuzovat, že dojde k ještě většímu nárůstu množství konstrukčního a demoličního odpadu.

Zpříšňující se enviromentální legislativa, uvědomění společnosti či ekonomika jsou jedny z faktorů, které vedou ke snížení produkce odpadů, k recyklaci druhotných surovin a snahám o bezodpadní výrobní procesy. Z pohledu stavebního průmyslu zauímají cihlové materiály hned vedle betonových největší podíl, a to co se i produkce odpadu týče (jak výrobního, tak konstrukčního i demoličního odpadu). Významným pro tuto práci je separovaný odpad cihlových výrobků, který je zpracováván na tzv. cihelný recyklát.

Cihelný recyklát je práškovou druhotnou surovinou vznikající drcením a mletím cihelných odpadů. Moderní výzkum v oblasti využití cihelného recyklátu si klade za cíl charakterizaci fyzikálně–chemických vlastností této druhotné suroviny a navržení vhodných aplikací a výrobních procesů, které by umožnily cihelný recyklát zařadit mezi v dnešní době plošně užívané druhotné suroviny, jako jsou elektrárenské popílky, energosádrovce či vysokopecní struska.

Z podstaty chemických a fyzikálních procesů výroby pálených cihlových materiálů je cihelný recyklát silně porézním materiálem, obsahujícím podíl amorfní fáze, která je potenciálním zdrojem latentních pojivových vlastností. To jej činí potenciálním materiálem pro náhradu např. části cementu v betonových konstrukcích. Skutečnost, že pálené cihly, ze kterých je cihelný recyklát připraven, již jednou prošly zpracováním za zvýšené teploty, vede k domněnce, že by materiál mohl vykazovat částečné žárovzdorné vlastnosti. Ověřením vhodnosti užití cihelného recyklátu jako výchozí suroviny pro přípravu pálicích pomůcek pro výpal v cihlářských pecích se bude zabírat tato diplomová práce.

2 TEORETICKÁ ČÁST

V rámci teoretické části této diplomové práce se budu zabírat úvodem do keramických materiálů – do kterých spadají jak cihelné produkty, tak žárovzdorné materiály – tématice cihelného recyklátu a také hydraulickými pojivy s důrazem na výrobu, vlastnosti a hydrataci hlinitanových cementů.

2.1 Úvod do problematiky keramiky

Termín „keramika“ pochází z řeckého slova „keramos“ označujícího poháry ze zvířecích rohů. Toto označení bylo následně přeneseno na jakékoliv nádoby na pití a následně na všechny výrobky z pálených půdních materiálů. [1]

2.1.1 Historie využití keramických materiálů

Přibližně do 9. nebo 10. tisíciletí př. Kr. můžeme datovat počátky lidského zpracování různých půdních materiálů k výrobě základních pomůcek, jako jsou např. nádoby. Postupem času tehdejší člověk zjistil, že tepelným zpracováním, výpalem, je možné dosáhnout zlepšení vlastností výrobků. Nejstarší doklady tohoto jednání jsou nálezy prvních keramických materiálů z 7. tisíciletí př. Kr. V této době bylo pro výrobu nádob užíváno primitivních forem, měchů, košíků, které byly vymazány jílem a následně vysušeny a vypáleny. Zásadní vliv na výrobu keramiky měl v 3. tisíciletí př. Kr. objev hrnčářského kruhu. [1; 2]

2.1.2 Dělení keramiky

Keramiku, jakožto lidmi velmi dlouho užívaný materiál, je možné rozdělit do několika kategorií podle několika možných hledisek a způsobu použití.

Základním dělením je rozdělení na keramiku tradiční (stavební, zdravotnickou, užitkovou nebo uměleckou) a progresivní (řeznou, metalurgickou, elektrotechnickou, kosmickou nebo bokeramiku). Progresivní keramiku charakterizuje oproti té tradiční, menší množství fází, menší rozměry krystalů a vyšší čistota. Tím je možno dosáhnout význačných vlastností pro různá náročnější a specifitější užití. Zároveň vyžaduje přesnější technologické postupy, vyšší kvalitu vstupních surovin o konkrétních vlastnostech (např. čistota, měrný povrch) a v neposlední řadě i zpravidla vyšší pořizovací náklady. [2]

Z chemického hlediska je keramika klasifikována v první řadě podle druhu vznikajícího materiálu, jako např. keramika korundová (na bázi korundu, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), forsteritová (na bázi forsteritu, Mg_2SiO_4) či steatitová (na bázi enstatitu $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$). V druhé řadě je keramika dělena dle chemických sloučenin, které jsou v materiálu obsaženy. Zde rozlišujeme keramiku oxidovou, tedy např. zirkoničitou, titaničitou atd., a neoxidovou, na bázi např. karbidů nitridů. [2]

Významnou samostatnou kategorií je pak pro tuto práci zásadní žárovzdorná keramika.

2.1.3 Keramické suroviny

Pro výrobu keramických materiálů se používají anorganické, nekovové a ve vodě málo rozpustné látky s celkovým podílem krystalické fáze min. 30 %. Výsledný produkt – keramika – je tedy heterogenní materiál. Základním postupem pro přípravu keramiky je zpracování surovinové směsi za laboratorní teploty, která se následně nechá vyschnout. Vysušený polotovár je poté vystaven působení vysokých teplot, při kterých dojde k tzv. slinutí, čímž získává své typické vlastnosti. [1; 2]

Důležitým parametrem pro výchozí suroviny pro výrobu keramiky je schopnost surovin vytvářet s vodou plastické a tvárné těleso. Vznik plastického tělesa umožňují tzv. plastické suroviny, jimiž jsou nejčastěji kaolíny, jíly a hlíny. Velké množství plastických surovin na druhou stranu podléhají výraznému smrštění při sušení a výpalu kvůli odpařování vody. Velké smrštění vede k tvorbě defektů v materiálu, které snižují jeho mechanickou odolnost. Jako kompenzaci tohoto jevu se přidávají přísady, které jsou neplastické (tzn. že s vodou netvoří plastické těleso), a proto nepodléhají smrštění v takové míře. Pro konkrétní aplikaci je třeba nalézt optimální poměr plastických a neplastických přísad, aby byl materiál dostatečně tvarovatelný, ale zároveň podléhal menšímu smrštění. [2; 3]

2.1.3.1 Plastické suroviny

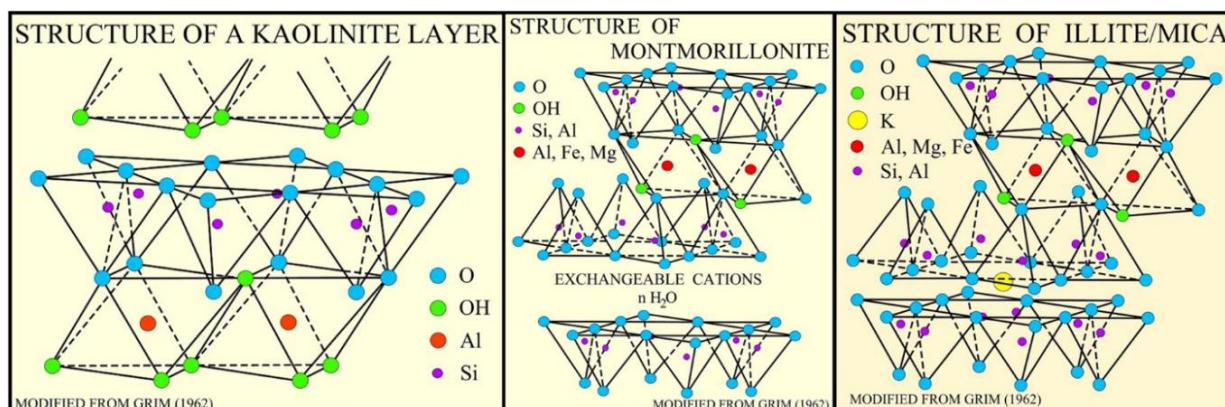
Po přidání přibližně 20 hm. % vody k plastické surovině vzniká tvarovatelné těleso. Těleso je tvarovatelné, pokud je napětí vyvolávané vlastní tíhou tělesa menší, než napětí v samotném tělese vyvolané interakcí vody a surovinové směsi.

Tab. 1: rozdělení jílových materiálů v jílovitých zeminách [4]

jílové zeminy	kaolinitické, allitické	nezpevněné	kaoliny, jíly, anorgan. pigmenty
		zpevněné	jílovce, lupky, jílové břidlice
	montmorillitické	bentonity	
	illitické, chlorotické, montmorillitické, kaolinitické	nezpevněné	hlíny, slíny, vápenité jíly
		zpevněné	hlínovce, slínovce

Nejdůležitější z plastických surovin jsou jílové materiály (tab. 1). Jílové materiály jsou (podle Strunzova mineralogického dělení) podskupinou tzv. fylosilikátů (z řec. phyllos – list). Základem jakýchkoliv silikátů jsou tetraedry $[\text{SiO}_4]^{4-}$ v různém uspořádání; u fylosilikátů jde o plošné uspořádání tetraedrů ve vrstvách. V rámci vrstvy jsou tetraedry $[\text{SiO}_4]^{4-}$ spojeny chemickou vazbou do rozsáhlých plošných struktur; jednotlivé vrstvy pak pospolu drží Van der Waalsovými interakcemi. Ve struktuře však nejsou přítomny jen tetraedry $[\text{SiO}_4]^{4-}$, ale často dochází k substituci jinými prvky jako je hliník (Al), železo (Fe) a další. [1; 3; 5]

Z jílových surovin jsou pro výrobu keramiky nejčastěji tři významné minerály: kaolinit ($\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$), montmorillonit ($(\text{Na}/\text{Ca})_{0.33}(\text{Al},\text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) nebo illit ($(\text{K}\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), jejichž strukturu je možné vidět na obr. 1. [2]



Obr. 1: schémata struktur kaolinitu, montmorillonitu a ilitu [6; 7; 8]

Jílové suroviny dělíme dle jejich granulometrického složení, kde rozlišujeme tři základní frakce – jíloviny, prachoviny a pískoviny. Podle procentuálního zastoupení těchto frakcí v surovině mluvíme o tzv. kaolinech, jílech a hlínách (rozdělení v tab. 2); Nejvýznamnější pro keramiku jsou kaoliny, protože mají velký podíl kaolinu a pálením je možné docílit zlepšování jejich kvality. [3]

Tab. 2: granulometrické rozdělení jílových surovin [3]

frakce	velikost zrn [μm]	zastoupení v materiálech [%]		
		kaoliny	jíly	hlíny
jílovina	<2	45—65	50—100	20—50
prachovina	2—50	0—55	0—50	0—80
pískovina	50—2000	—	0—50	0—80

2.1.3.2 Neplastické suroviny

Stejně jako plastické suroviny, tak i neplastické suroviny dělíme na další podskupiny. Zásadní je rozdělení podle vlivu na výrobní procesy a výsledné mechanické vlastnosti, to je na tzv. ostřiva a taviva. Neplastické suroviny není možné zpracovat na keramiku jako takové, je nutné je užívat pouze jako přísady k surovinám plastickým. [1; 3]

Ostřiva mají za úkol zmenšit smrštění výrobku při sušení a výpalu, snížit adhezi výrobku k formě či podložce. Následkem přidání ostřiva je zvýšení teploty výpalu a snížení tvárnosti celého plastického tělesa. Ostřiva jsou zpravidla ostrohranná a mají hrubší zrna. Jako nejvýznamnější přírodní ostřivo se používá křemičité ostřivo písek. Křemičitým ostřivem může být křemičitý písek, křemenec nebo křemen, podmínkou je obsah $\text{SiO}_2 > 92\%$. [5]

Dalšími přírodními ostřivy jsou hlinitokřemičitanová ostřiva – šamot (pálený kaolin). Pálení šamotu vede ke vzniku mulitu, který dalším pálením už změnám nepodléhá. [3]

Pro snížení výrobních nákladů a využití odpadních surovin z jiných průmyslových odvětví se používají pro stavební aplikace materiály jako vysokopecní struska nebo popílků. [3]

Pro speciální aplikace je užíváno čistějších přísad jako je např. korund nebo karbid křemíku (SiC). [1; 3]

Taviva jsou přídavky, jejichž účelem je snížit teplotu výpalu, tím kompenzovat užití ostřiva a významně snížit výrobní náklady na výpal výrobku. Snížení teploty výpalu je dosaženo podpořením tvorby taveniny (z toho název „tavivo“), která vyplní póry v mikrostruktuře a „smáčí“ hůře tavitelné složky krystalické fáze, jimiž mohou být právě výše uvedená ostřiva. Zchladlá tavenina tvoří ve výsledku převážnou část amorfni/skelné fáze keramického střepu¹ (tzv. matrix). [1; 3]

Taviva mohou být jak přírodního, tak syntetického původu. Nejvíce užívané syntetické tavivo je sklo. Nejdůležitějšími přírodními tavivy jsou živcové minerály, jejichž obecný vzorec je $M_1AlSi_3O_8$ a $M_2Al_2Si_2O_8$, kde M_1 jsou kationty alkalických kovů a M_2 kationty kovů alkalických zemin. Jako příklad můžeme uvést ortoklas ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2$), anortit ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$) nebo např. albit ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2$). Vedle jmenovaných je možné dále použít živců směsných, jako jsou živce draselno–sodné, sodno–draselné (podle převažující složky) apod. [1; 3]

V keramickém průmyslu je krom plastických a neplastických surovin užíváno ještě tzv. pomocných surovin, jako jsou lehčiva (např. zmiňovaná struska) nebo plniva (např. PORO drť – tepelně rozložené žárovzdorné jíly). Lehčiva snižují hmotnost keramického střepu a snižují tepelnou vodivost. Jedním druhem lehčiv jsou lehčiva s malou objemovou hmotností, jako je např. křemelina (schránky rozsivek). Druhým druhem jsou materiály podléhající tepelné degradaci – vyhoří během výpalu – jako např. dřevo nebo sláma. [1; 3]

2.1.3.3 Syntetické suroviny

Pro keramiku, kde je kladen velký důraz na co nejvyšší hodnoty konkrétních charakteristik materiálu, je užíváno syntetických surovin. Jedná se o prášky velké jemnosti a čistoty, aby vyrobený materiál bylo možné připravit s přesně odpovídajícím složením.

Proto se syntetizují čisté oxidy – oxid hlinitý (Al_2O_3), oxid titaničitý (TiO_2), oxid zirkoničitý (ZrO_2) a celá řada dalších – oxidické soli (např. titaničitany), nitridy (Si_3N_4 , AlN atd.) nebo karbidy (SiC). Mezi synteticky připravované suroviny řadíme i v konstrukční keramice užívaný grafit. [1; 3]

2.2 Stavební keramika

Cihlářství patří vedle hrnčířství mezi nejstarší obory keramické výroby – počátky užívání stavební keramiky datujeme od 2. tisíciletí př. Kr., jelikož z této doby nalézáme glazované cihly a obkladové tvarovky. Do dnešní doby jsou zachovány keramické stavby paláců, které byly postaveny v 1. tisíciletí př. Kr. [1]

Vývoj cihlářství v největší míře rostl v oblastech chudších na stavební kámen, ale bohatých na naleziště plastických surovin. Základním způsobem, který se v některých koutech světa užívá do dnes, je sušení mokré hlíny v primitivních formách na silném slunci. Dalším krokem ve vývoji technologie urychlení procesu sušením v blízkosti ohně; tento krok vedl dále k počátkům pálení v peci. [1]

2.2.1 Cihlářské zeminy

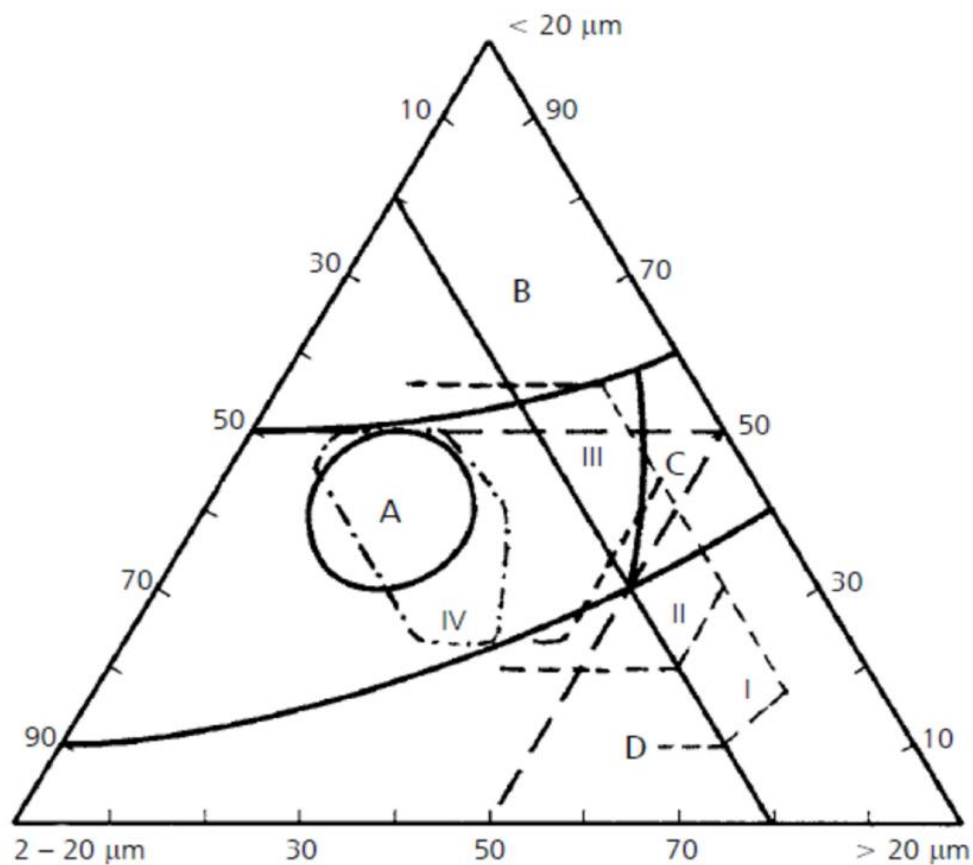
Cihlářské zeminy jsou hlavní surovinou pro výrobu cihel a tvoří přibližně 85 % vznikajícího materiálu. Tyto zeminy vznikají rozkladem původních hornin.

¹ „Keramický střep“ je termín užívaný pro hotový vypálený keramický výrobek.

Zeminy jsou nejčastěji přímo dopravovány do nedaleké cihelny – ty jsou z ekonomických a logistických důvodů stavěny právě v těsné blízkosti nalezišť bohatých na vhodné zeminy – nebo dochází u zemin k předúpravě.

Hlavní podíl cihlářské hlíny tvoří slída, prachová zrna křemene a úlomky různých hornin. Typickou červenou barvu vypáleným cihlám dává Fe_2O_3 , který zde funguje jako pigment; koncentrace Fe_2O_3 má vliv na „sytost“ výsledné červené barvy. V některých případech cihlářských zemin jsou přítomny i krystaly kalcitu a sádrovce. Zastoupení jílových materiálů, jako jsou kaolinit, illit, montmorillonit, chlorit a další, je poměrně nízké – v porovnání s jinými keramickými materiály – a velmi proměnlivé. Výsledné složení zeminy má zásadní vliv na její celkovou plastičnost. [3; 4]

Složení napříč geologickými oblastmi se samozřejmě mění, a proto je nutné posuzovat vhodnost a použitelnost zeminy pro výrobu cihlářských produktů. K posouzení vhodnosti z hlediska granulometrie slouží např. Winklerův diagram (obr. 2); interpretace diagramu je možné vidět v tab. 3; osy diagramu odpovídají frakcím již jmenovaným v tab. 2. [3; 4]

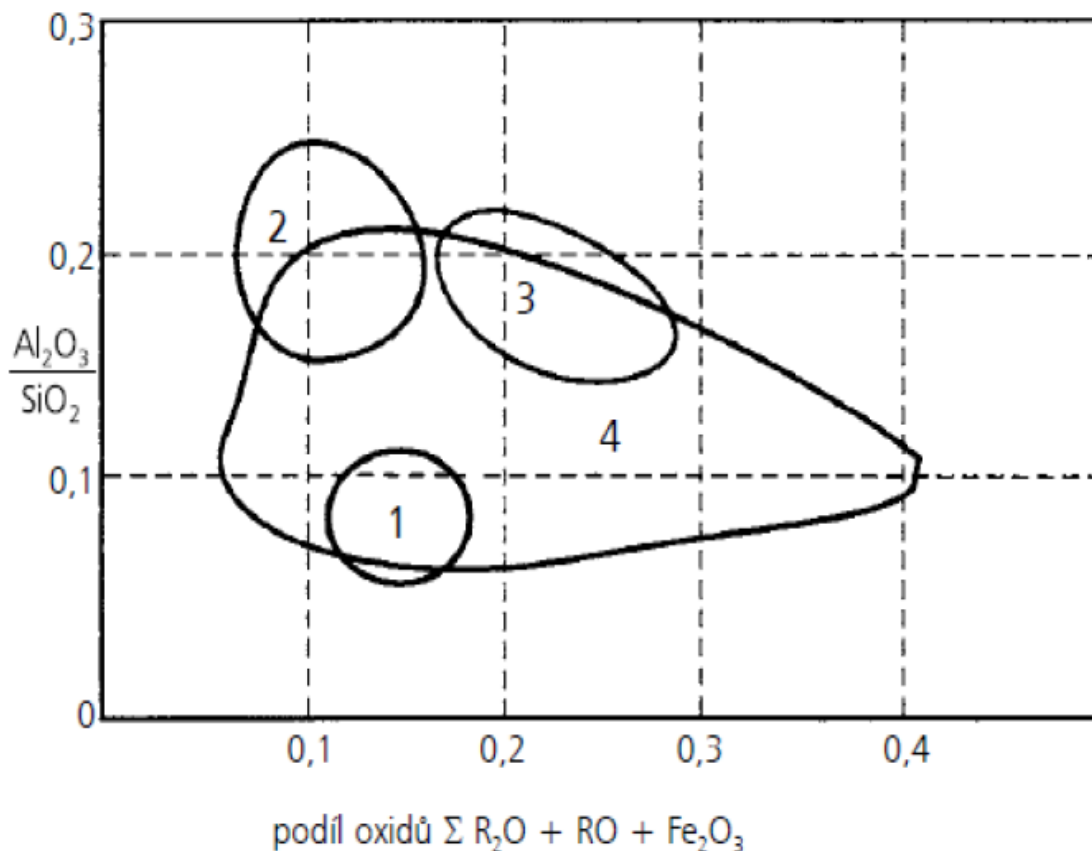


Obr. 2: klasifikační diagram cihlářských jílů a hlín podle Winklera [4]

Tab. 3: klasifikace oblastí vyznačených ve Winkleově diagramu [4; 9]

oblast	popis oblasti	charakteristika
I	plné cihly	
II	děrované cihly	
III	krytiny	
IV	tenkostěnné výrobky	
A	nejhutnější zrna	dobrá zpracovatelnost a kvalita střepu
B	velké smrštění sušením	>8 %, vysoký obsah jíloviny a vysoká potřeba vstupní vody
C	malá pevnost střepu	absence střední frakce
D	nízká pevnost tělesa	malá soudržnost tělesa – nedostatek jíloviny

Další možnou analýzou vhodnosti užití zeminy je rozdělení z chemického pohledu, tedy podle složení oxidů v zemině obsažených. Na obr. 3 je možné vidět diagram, kde je na ose x vynesena podíl oxidů alkalických kovů (R_2O), oxidů kovů alkalických zemin (RO) a oxidu železitého (Fe_2O_3), na ose y je podíl oxidu hlinitého (Al_2O_3) a křemičitého (SiO_2). Uvnitř diagramu jsou vyznačeny oblasti složení vhodného pro: hutné a slinuté výrobky (1), terakotu a hrncířinu (2), pálenou krytinu (3) a zdicí prvky (4). [4]



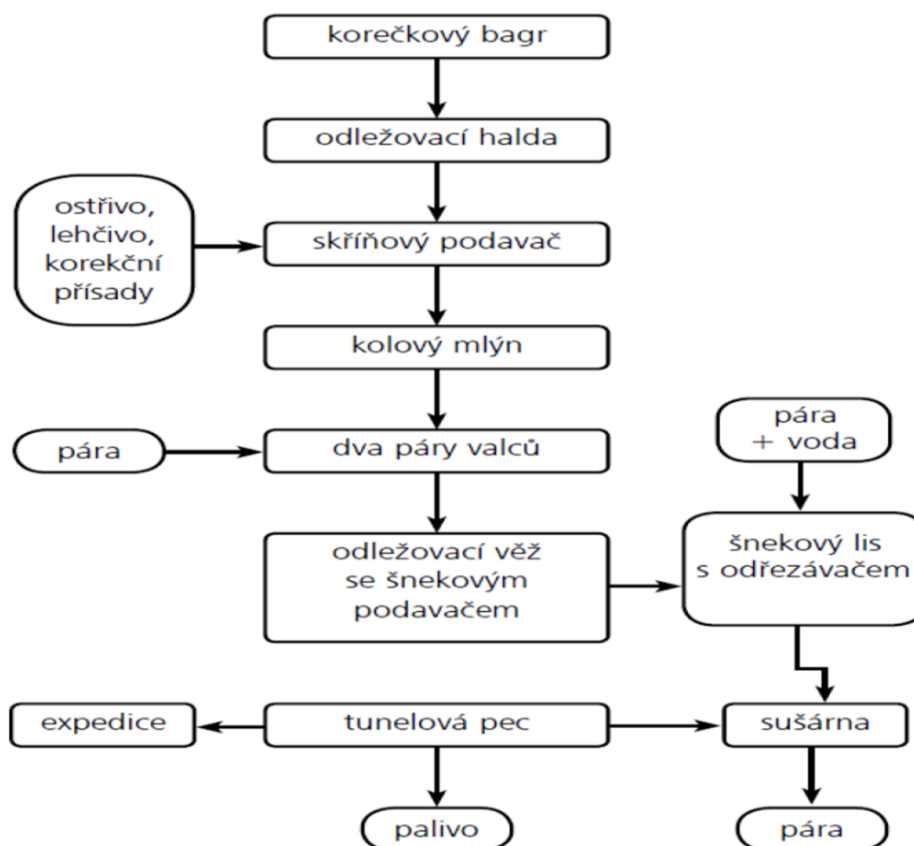
Obr. 3: vhodnost suroviny po chemické stránce [9],

U vstupních surovin cihlářského průmyslu je třeba chemických analýz pro stanovení obsahu nežádoucích látek jako jsou: velké krystaly sádrovce či vápence, organické látky, hrubý křemen, pyrit anebo ve vodě rozpustné soli, jako např. sírany alkalických kovů (např. Na_2SO_4) a kovů alkalických zemin (např. MgSO_4); tyto soli tvoří na výrobcích tzv. výkvěty a při jejich hydrataci dochází k expanzi a následnému porušení materiálu. Dalšími významnými parametry cihlářské zeminy jsou také vedle granulometrické analýzy: množství rozdělovací vody, citlivost na sušení nebo chování materiálu při teplotě výpalu (900–1100 °C). [4]

Vlastnosti cihlářských materiálů specifikuje na území České republiky norma ČSN 72 1564. Tato norma definuje požadovanou kvalitu surovin a zároveň i jednotné způsoby testování. [10]

2.2.2 Výroba pálených cihel

Samotná výroba pálených cihlových výrobků se v dnešní době provádí v cihlárnách; ty jsou stavěny v zásadě v blízkosti výskytu dostatečně bohatých ložisek na vhodné cihlářské hlíny. Technologii výroby pak zjednodušeně popisuje schéma vyobrazené na obr. 4.



Obr. 4 schéma technologie výroby cihlářských produktů [9]

Prvním krokem je těžba vstupních surovin. Ty jsou pomocí korečkových bagrů a rypadel těženy v tzv. hliništích. Těžba a nakládka surovin je prováděna v závislosti na nalezišti takovým způsobem, aby suroviny, které se standardně usazují ve vrstvách, promísily. Z hliniště jsou suroviny dopravovány na odležovací haldu, kde dochází k dalšímu míšení a homogenizaci. Z homogenizační haldy je přesouvají pásové dopravníky, či další druhy podavačů, do přípravný; materiál podstupuje další homogenizaci a korekci možnými

přísadami – lehčiv (piliny, buničina), ostřiv a korekčními surovinami – aby dále zpracovávaný materiál měl optimální a konzistentní složení pro další technologické kroky. [11; 12]

Skříňové dopravníky přesouvají namíchanou surovinovou směs na další zpracování drcením a mletím. Tento několikafázový proces obvykle začíná na kladivových drtičích, které zpracovávají směs na velikost částic do 4 mm; následuje hrubé mletí na kolových mlýnech, jež je dovršeno mletím jemným na válcových mlýnech, které semelou materiál na 1,5 mm, resp. na 0,8 mm v konečné fázi. Semletý materiál je pak pásovými dopravníky uložen do homogenizační věže/haly/boxů (dle technologie výroby – může se lišit dle cihlářny). [11; 12]

V homogenizační věži, kde materiál setrvává v rádech několika dní, dochází k poslednímu promíchávání materiálu; důležitým faktorem je rovnoměrné rozložení vlhkosti a rovnoměrné rozložení plastických/neplastických surovin. Takto je dosaženo stálé konzistence při výrobě samotných cihel. [11; 12]

Odleželá směs je již dávkovacím šnekovým podavačem dávkována do propařovacího mísidla, kde je materiál pomocí suché vodní páry zpracováván na plastickou hmotu o teplotě 40–45 °C a vlhkosti 19–22 hm. %. Samotné tvarování cihel je prováděno ve vakuových šnekových lisech, které z těsta během protlačení odvádějí vzduch; v ústí lisu je tlak přibližně 1,5 kPa. Tvar cihly je dán sadou trnů v ústí lisu. Na konci lisu se nachází odřezávací struna, která kontinuální plastické těleso zařizne na požadovaný rozměr. [11; 12]

Vytvarované cihly jsou následně podrobeny sušení. To probíhá v sušárnách; buď komorových nebo tunelových. V sušárnách je při teplotě 80 °C po dobu zhruba 35 hodin vlhkost snížena z přibližně 20 hm. % na přibližně 1 hm. %. Průvodním jevem sušení je následné, průměrně, 5% smrštění. Vysušené tvarovky po vysušení projíždějí na pálicích vozech zpravidla skrze tunelové pece, kde jsou při teplotách 860–960 °C po dobu 24–35 hodin vypalovány na finální cihlářský produkt. [11; 12]

Jelikož během sušení a vypalování podléhá materiál smrštění, je rozměr tvarovky vycházející z lisu i o několik mm větší, než je rozměr finální cihly. Vypálené cihly jsou proto podrobeny broušení na požadovaný rozměr za pomoci diamantových brusných kotoučů. Broušením vznikající odpadní materiál, tzv. cihelný obrus, je odsáván a uložen do odkladních sil. [11; 12]

2.2.3 Chemické a fyzikální procesy při výpalu cihel

Při výrobě cihlářských produktů prochází při sušení a výpalu výrobek několika stádií chemických dějů. Konkrétní teplotní rozsahy a pojmenování dějů se napříč publikacemi mohou lišit, ale všechny ve své podstatě ukazují na několik zásadních jevů (teploty se liší podle užitých materiálů): [13]

2.2.3.1 Odpařování (20–150 °C)

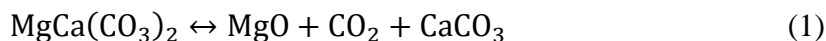
V teplotním rozsahu 20 až 150 °C dochází k odpařování fyzikálně vázané vody, která se do materiálu dostala během těžby, mletí, a především při tvorbě plastického těsta pro formování. V závislosti na způsobu vázání vody se liší i teplota uvolňování:

- adsorbovaná voda: do 150 °C, veškerá voda se uvolní při 250 °C
- krystalická voda (hydráty): 60–150 °C
- chemicky vázaná voda (minerály): 250–800 °C.

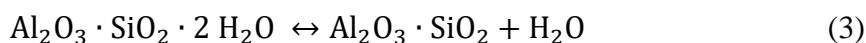
U odpařování je třeba dbát na to, aby nárůst teploty nebyl příliš rychlý, v opačném případě by docházelo k popraskání sušeného materiálu. [13]

2.2.3.2 Dehydratace (150–650 °C)

Při teplotách 150 až 650 °C je možné pozorovat rozpad uhličitánů a odchod chemicky vázané vody v krystalické mřížce. Příliš rychlé zahřívání může vést ke zvýšení tlaku vodní páry uvnitř vypalované cihly a jejího okolí za vzniku redukční atmosféry; ta má za následek vznik Fe_3O_4 , který barví cihelný střep dočerna. Dolomit se od teploty 400 °C rozpadá na oxid hořečnatý (MgO), oxid uhličitý (CO_2) a uhličitán vápenatý (CaCO_3) (1). CaCO_3 přítomný v surovině nebo vzniklý rozpadem dolomitu disociuje při teplotách mezi 500 a 600 °C (2) (v závislosti na parciálním tlaku). [13]

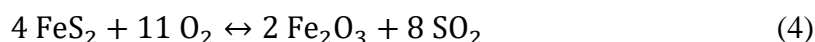


V teplotním rozsahu 500 až 600 °C je možné pozorovat rozpad kaolinu na metakaolin a vodu (3). [13]



2.2.3.3 Oxidace organických sloučenin a sloučenin železa (300–982 °C)

Pro kvalitu cihel je zásadní, aby veškerý obsah uhlíku byl spálen a veškeré stopy železa přešly oxidací do formy oxidů (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3). Při teplotě 550 °C dochází k disociaci sideritu (FeCO_3) za vzniku FeO , který při teplotě 600 °C podléhá oxidaci na Fe_2O_3 (4). [13]



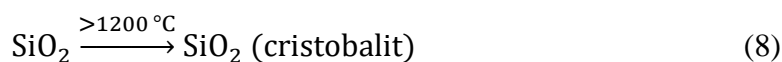
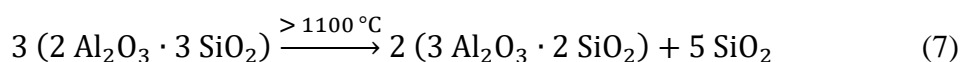
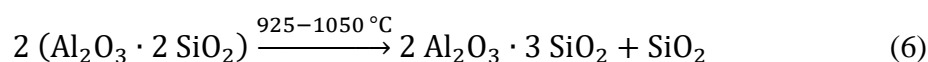
Oxidace organických látek v peci můžeme pozorovat při teplotách již od 300 °C do teplot nad 900 °C. V závislosti na obsahu organických látek, jak ze surovin, tak z přidávaného lehčiva, dochází k tomu, že uvolňující se CO_2 reaguje s přítomnými oxidy železa; vznikající uhličitany disociují při teplotách 420–500 °C (5). [13]



Z termodynamického hlediska můžeme v uvedeném rozsahu teplot (300–982 °C) nejdříve pozorovat exotermické chování způsobené oxidací organických sloučenin (300 až 450 °C); při vyšších teplotách však materiál vykazuje endotermické chování zapříčiněné ztrátou chemicky vázané vody a změnou křemene z modifikace α na modifikaci β . [13]

2.2.3.4 Reakce metakaolinu v tuhé fázi

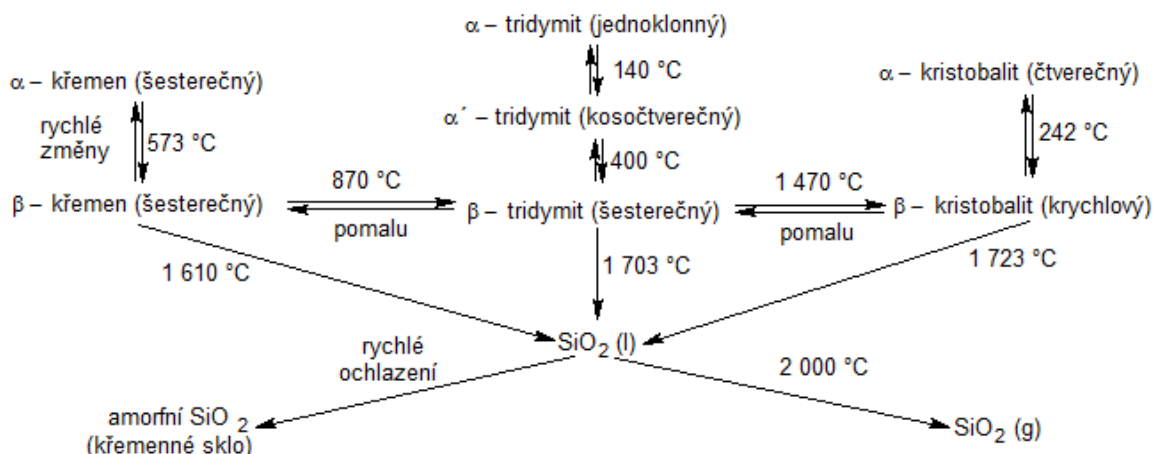
Metakaolin, vzniklý výše uvedenou termickou dehydratací kaolinu, podléhá postupným zahříváním dalším chemickým přeměnám. Při teplotách 925 až 1 050 °C reaguje metakaolin za vzniku Al-Si-spinelu a amorfního SiO_2 (6). Al-Si-spinel nad 1 100 °C tvoří mullit a další amorfní SiO_2 (7). Při teplotách nad 1 200 °C pak amorfní SiO_2 krystalizuje ve formě cristobalitu (8). [13]



2.2.3.5 Tvorba taveniny (900–1 316 °C)

Tavenina se v cihlových materiálech většinou tvoří okolo 900 °C, kdy jsou všechny organické sloučeniny zcela zoxidovány. Tavenina vzniká až do teplot, při kterých cihlový materiál zůstává nepoškozen. Během této fáze získává cihla svou pevnost spékáním/slinováním² jílových částic. Pevné částice se obalí taveninou, která při chlazení zůstane v materiálu v podobě skelné fáze a drží částice pohromadě. Pevnosti cihel se odvíjejí od nejvyšší dosažené teploty při výpalu a od množství taviv, jako např. potaš, vápno nebo oxid železnatý, ve výchozí surovině. [13]

Během tvorby taveniny pozorujeme exotermické děje z důvodů oxidace reziduí organických sloučenin, siřných sloučenin a formování nových krystalických fází. [13]



Obr. 5: diagram modifikačních přeměn SiO₂ [14].

2.2.3.6 Chlazení (1 316–20 °C)

S ohledem na materiál je třeba snižovat teplotu materiálu tak, aby nedošlo k teplotnímu šoku, zároveň je třeba volit rychlost chlazení tak, aby byly zachovány žádoucí fáze v materiálu vznikající (přechlazení taveniny apod.) [13]

² v ang. originále užito slovo „sintering“ [13].

2.2.4 Vlastnosti cihlářských výrobků

Cihlářské výrobky mají střep většinou načervenalý (přítomnost železitého pigmentu) pórovitý nehořlavý, s nasákavostí okolo 20 %. Hlavními funkcemi cihlářských výrobků jsou funkce konstrukční a izolační. Ze struktury materiálu vyplývají dobré tepelně izolační a zvukově izolační vlastnosti, mrazuvzdornost a schopnost akumulovat teplo. [9]

Cihly jsou z podstaty složení neradioaktivní a ekologicky naprosto neškodné. Po skončení své životnosti mohou být cihly recyklovány – drceny za vzniku tzv. cihelného recyklátu.

V závislosti na výrobních postupech a složení se fyzikální vlastnosti cihelného střepu mohou lišit; orientační hodnoty jsou uvedeny v tab. 4. [9]

Tab. 4: orientační hodnoty vybraných fyzikálních vlastností běžného cihelného střepu [9]

vlastnost	jednotka	rozsah hodnot	
		od	do
hustota	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	2 600	2 700
objemová hmotnost	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1 600	2 200
hmotnostní nasákavost	%	20	25
objemová nasákavost	%	36	55
rovnovážná vlhkost	%	2	
modul pružnosti v tlaku	MPa	8 000	12 000
součinitel tepelné vodivosti	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0,65	0,8
měrná tepelná kapacita	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0,9	1,1
součinitel délkové teplotní roztažnosti	K^{-1}	$5,0 \cdot 10^{-6}$	
součinitel difuze vodní páry	s	$0,023 \cdot 10^{-9}$	
faktor difuzního odporu	-	5	10
součinitel hmotnostní vzduchové prostupnosti	s	$9,2 \cdot 10^{-9}$	

Závadami cihlářského střepu jsou v první řadě tzv. primární výkvěty (zmiňované v 2.2.1). Tento jev se objevuje výlučně po navlhnutí materiálu působením např. srážek nebo vysoké vlhkosti. Aby tímto bylo zamezeno je třeba materiál před pronikáním vody chránit izolací a povrchovou úpravou. [9]

Pokud je výrobek určen pro aplikaci, kde kontakt s vodou samotné cihle nehrozí, není pro výrobce nutné deklarovat množství rozpustných solí v materiálu. Neposkytuje-li určená aplikace cihlářského výrobku úplnou ochranu před vodou, musí být obsah těchto aktivních solí deklarován a splňovat limitní hodnoty definované normou ČSN EN 72 2634. [9; 15]

Další vadou cihlářských materiálů, které je třeba věnovat zvýšenou pozornost, je materiálová vlhkostní roztažnost. Vratná délková vlhkostní roztažnost je považována za zanedbatelnou. Nevratná vlhkostní roztažnost keramického střepu však zanedbatelná není a cihlářské výrobky dělíme do kategorií s:

- nízkou (do $0,4 \text{ mm} \cdot \text{m}^{-1}$),
- střední (mezi $0,4$ a $0,8 \text{ mm} \cdot \text{m}^{-1}$) a
- vysokou (nad $0,8 \text{ mm} \cdot \text{m}^{-1}$) nevratnou vlhkostní roztažností.

Na nevratnou vlhkostní roztažnost má vliv složení surovinové směsi a podmínky výpalu, ale je také projevem stárnutí materiálu vyvolaným fyzikálně-chemickými interakcemi vlhkosti a keramického střeptu. Otázka roztažnosti je minoritní u materiálů užívaných pro zdivo, ale u stropních desek se negativní efekty jak smršťování, tak vlhkostní roztažnost mohou sčítat do formy nevratných konstrukčních změn, které mohou mít za následek až selhání celé konstrukce. [9]

2.3 Cihelný recyklát

Cihelný recyklát je druhotná/odpadní surovina stavebního průmyslu. Původ recyklátu je jak z výroby cihel, kdy se drtí vadné výrobky, tak z demolice stávajících cihlových staveb a konstrukcí. Zpřísnující se environmentální legislativa, velké množství stavebního odpadu, ale i velký nárůst poptávky po nových stavebních materiálech podporují využívání druhotných materiálů ve větší míře.

Recyklovaný cihlový materiál je vyráběn pomocí drtičů; po drcení následuje třídící linka. Obecně můžeme rozdělit recyklovanou surovinu do tří základních frakcí podle zrnitosti, a to na frakce 0–16, 16–32 a 32–80 mm. Do nejjemnější frakce (0–16 mm) řadíme i tzv. cihelný obrus. Užití cihelného recyklátu se může lišit podle chemického složení. [16; 17; 18]

2.3.1 Současné využití cihelného recyklátu

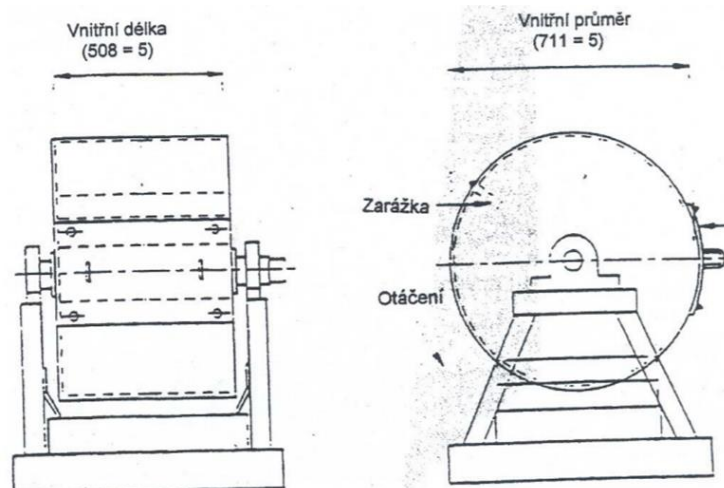
Současné způsoby využití cihelného recyklátu se liší podle kvality, původu a frakce. Nejjemnější frakce, převážně cihelný obrus, se v cihelnách používá jako přísada ke vstupním surovinám, která je dávkována k cihlářským hlinám přímo při výrobě nových cihel.

Cihelný recyklát je pro svou ekologickou nezávadnost vhodný k mnoha aplikacím bez potřeby složitější úpravy. Mezi takové způsob uplatnění můžeme řadit např. antuku – nejvíce známá jako povrch pro tenisová hřiště. Podle nároků na granulometrické složení je u výrobců tohoto povrchu užíváno základní dělení:

- velmi jemná („prachová“) antuka: $x_{25} = 0,05$ mm, $x_{\min.70} = 0,5$ mm; výstavba nových povrchů
- běžná antuka: $x_{25} = 0,05$ mm, $x_{\max.70} = 0,5$ mm, $x_{100} = 2,0$ mm; údržba povrchů
- hrubá antuka: $x_{\max.5} = 2,0$ mm, $x_{\min.80} = 4,0$ mm, $x_{100} = 5,0$; dekorativní účely

Další možnosti užití antuky je např. v zahradnictví jak v oblasti dekorací, tak i pro schopnost zadržovat vodu v oblasti pěstitelské, např. při pěstování kaktusů. [19]

Cihelný recyklát je velmi nevhodný pro užití jako konstrukční materiál i jako kamenivo. Prvním důvodem je jeho vysoká nasákavost nad 10 %; nasákové materiály podléhají erozi v důsledku objemových změn a zvýšené náchylnosti na povětrnostní podmínky. Druhým důvodem je vysoká náchylnost k otloukání (tzv. otlukovost), která se u cihelného recyklátu pohybuje v rozmezí 70–80 %; hodnota otlukovosti udává, kolik procent materiálu kameniva frakce 10/14 (60–70% propad sítem 12,5 mm a 30–40% propad sítem 11,2 mm) propadlo po definovaném semletí v otlukovém bubnu (obr. 6) sítem 1,6 mm. [19]

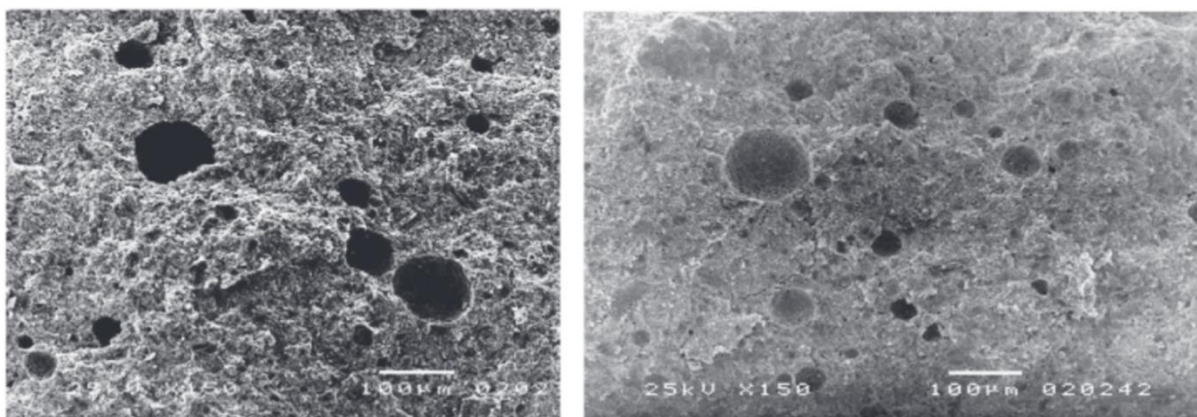


Obr. 6: běžný rotační buben pro zkoušku otlukovosti [20]

2.3.1.1 Cihlobeton

Jednou z alternativ využití cihelného recyklátu je výroba tzv. cihlobetonu – částečné nahrazení cementového podílu v betonové směsi velmi jemným práškem cihelného recyklátu.

Z výzkumů plyne, že 25% nahrazení cementu způsobuje přibližně 25% pokles v mechanické odolnosti materiálu po 28 dnech. Přídavek cihelného recyklátu vede ke snížení pórovitosti betonu (obr. 7) a zvýšení odolnosti vůči vyšším teplotám (snížení hmotnostní ztráty během TGA analýzy při teplotě 600 °C). XRD analýzy zároveň potvrzují, že přítomnost cihelného recyklátu má minimální vliv na kompozici C–S–H gelu. Přítomnost cihelného recyklátu měla za vliv prodloužení doby zrání. [18; 21]



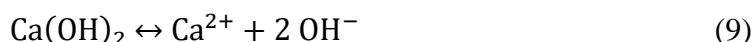
Obr. 7: mikrostruktura pórů u ref. směsi (vlevo) a směsi s 15% přídavkem cihelného recyklátu (vpravo) [21]

Během dalšího výzkumu však bylo pozorováno navýšení pevností materiálu v dlouhodobém měřítku (vzorky vykazovaly po 90 dnech pevnost v tlaku 50 MPa), čímž se přiblížily retenčním hodnotám. Možným důvodem tohoto chování je pohlcení části vlhkosti cihelným recyklátem, který následně v dlouhodobém měřítku zásobuje směs vodou k další hydrataci. U cihlobetonů bylo dále pozorováno menšího smrštění než u referenčních vzorků bez cihelného recyklátu. [21]

2.3.2 Aktuální výzkum v oblasti aplikace cihelných recyklátů

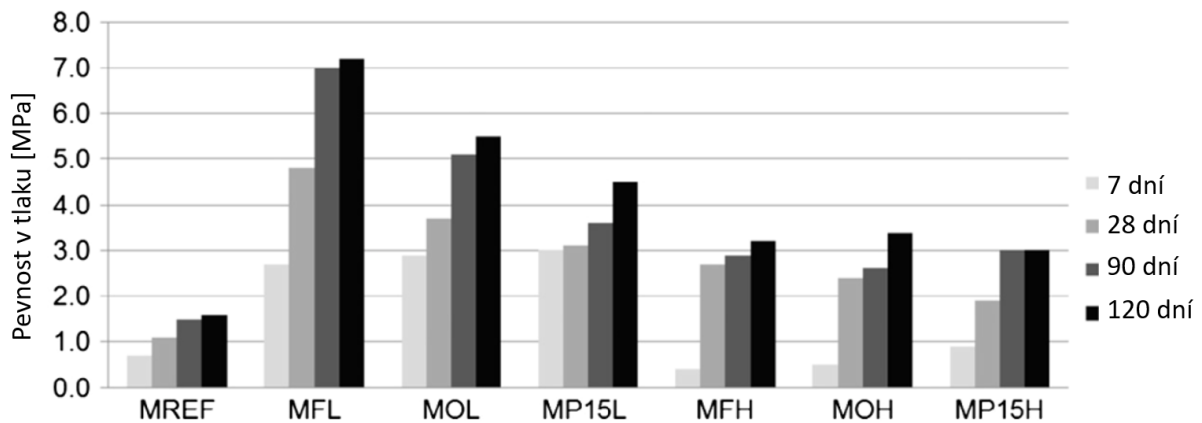
Využití cihelného recyklátu v konvenčních stavebních materiálech je pro již vyjmenované důvody velmi limitované. Proto jsou v dnešní době hledány alternativní způsoby využití této druhotné suroviny.

V rámci výzkumů bylo zjištěno, že jemný prášek cihelného recyklátu s měrným povrchem 500 m² kg⁻¹ vykazoval po 28 dnech index pucolánové aktivity 107 %, což značí možné využití recyklátu jako pojivového materiálu; jako tzv. pucolány nazýváme křemičité a aluminokřemičité materiály, které sami o sobě nemají pojivové vlastnosti, ale velmi jemně namleté spolu s Ca(OH)₂ a vodou tvoří za laboratorní teploty vápenato–křemičité a vápenato–hlinité hydráty, které následně vytvrdnou, jsou na vzduchu stálé a jsou odolnější než vzdušná pojiva; princip popisují následující reakce [16]:



V první řadě $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disociuje až do vzniku nasyceného roztoku (9); pH nasyceného roztoku za pokojové teploty je 12,45. Vysoká koncentrace OH^- iontů následně způsobuje přerušení křemičité a hlinité vazby (10, 11), což vede k vzniku silikátových hydrátů typu CSH, jako např. galenit C_2ASH_8 nebo C_4AH_{13} . Křemičité sloučeniny se rozpouštějí rychleji než hlinité, a proto je třeba dostatečná koncentrace Ca^{2+} iontů.

Po zkoumání pucolánové aktivity za užití Chappelleho testu bylo zjištěno, že reakce cihelného recyklátu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ po třech dnech ustává a od čtvrtého dne je aktivita materiálu stálá. Byly provedeny srovnávací testy vápenných malt s a bez obsahu cihelného recyklátu. Na obr. 8 je srovnání malty bez přídavku cihelného recyklátu (MREF) a maltových materiálů s přídavkem cihelných recyklátů z různých zdrojů, viz obr. 42. Z naměřených hodnot jasně plyne, že přídavek cihelného recyklátu měl za následek až několikanásobný nárůst mechanických vlastností materiálu. Nahrazení části $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cihelným recyklátem snižuje množství záměsové vody a tím vede k vyšším pevnostem až do 80% obsahu cihelného recyklátu. [16]



Obr. 8: srovnání pevností maltových pojiv s různou příměsí cihelného recyklátu [16]³

Na rozdíl od vápenných malt vykazovaly vápeno–cementové malty pokles pevností s narůstajícím podílem cihelného recyklátu vůči cementu a $\text{Ca}(\text{OH})_2$; pokles pevnosti je způsoben nedostatkem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pro pucolánovou reakci, který byl právě cementem nahrazen. [22]

Výzkumy rovněž poukazují na to, že velikost částic cihelného recyklátu není faktorem ovlivňujícím výsledné mechanické vlastnosti; je možné pozorovat rozdílný nárůst pevnosti, ta je ale po 90 dnech podobná pro všechny směsi lišící se pouze granulometrickou distribucí částic. [23]

³ Složení testovaných směsí v rámci výzkumu [16] jsou uvedeny v obr. 42.

2.4 Žárovzdorné materiály

Žárovzdorné materiály jsou charakteristické svou stálostí a odolností za zvýšených teplot. Žárovzdorné materiály definuje stálost při teplotách minimálně 1 100 °C. Tyto materiály dělíme na několik kategorií podle chemického složení, míry žárovzdornosti nebo např. způsobu výroby. Na rozdíl od jiných keramických materiálů se žárovzdorné odlišují zpravidla hrubozrnnou strukturou s ostřivý většími rozměry, které jsou spojeny jemnější matricí.

Největší podíl využití žárovzdorných materiálů je v oblasti hutnictví, zbytek je užíván převážně v oblasti výroby skla a maltovin. Žárovzdorné materiály se používají ve dvou základních formách, a to jako tvarovky a vyzdívka. Tvarovky jsou již hotové stavební bloky, které jsou na místo užití dopraveny a spojeny žárovzdorným pojivovým materiálem (např. pece, krbová kamna apod.). Aplikace žárovzdorných materiálů pomocí vyzdívky spočívá ve vytváření surovinové směsi na místě (např. rotační pece cementáren, vysoké pece a další). K nabytí žárovzdorných vlastností u vyzdívkových materiálů dochází při prvním výpalu v daném prostoru.

Nejčastěji používané materiály jsou karbidy, nitridy, boridy a oxidy. První tři uvedené materiály jsou vhodné převážně pro užití při nižších teplotách; při vyšších teplotách v přítomnosti oxidační atmosféry jsou tyto sloučeniny nestálé. Proto jsou pro svou stálost nejčastěji užívanými žárovzdornými materiály oxidy. [1; 5]

2.4.1 Žárovzdornost

Nejdůležitějším parametrem žárovzdorného materiálu je teplota, při které je možné materiál používat. Obecným předpokladem je, že všechny složky žárovzdorného materiálu mají vyšší teplotu tání, než je teplota užití. V materiálu může vznikat tavenina jen za předpokladu, že nebude v takovém množství, aby způsobila deformaci materiálu. U čistých kongruentně tajících sloučenin se teplota slinutí pohybuje mezi 0,8–0,9násobkem teploty tání; teplota slinutí je proto maximální teplota, při které se materiál může pro žárovzdorné účely využívat. [1; 5]

V praxi se však s materiály z čistých oxidů pro jejich velkou cenu setkáváme málokdy, a proto je užíváno vstupních surovin s různými příměsemi. U směsných materiálů není možné určit vhodnou provozní teplotu pomocí fázových diagramů a pro charakterizaci se užívá tzv. žárovzdornost. [1; 5]

Žárovzdornost je definována normou ČSN EN 993-12, ve které jsou popsány metody na měření schopnosti materiálu odolávat vysokým teplotám. Žárovzdornost se měří pomocí tzv. žároměrek (obr. 9). Žároměrky⁴, jsou testovací tělesa tvaru tříbokého jehlanu a výšky 62 nebo 30 mm, které jsou vyrobeny tak, aby se deformovala při konkrétní teplotě. [1; 5]

⁴ V Evropě se užívá termínu také Segerovy jehlánky/žároměrky, v Americe se setkáváme s termínem Ortonovy žároměrky; označení u obou stupnic je podobné, ale teploty odpovídajícím označením se mohou lišit až o desítky °C.



Obr. 9: Segerovy jehlánky po použití [24]

Princip fungování žároměrek je postaven na deformacích materiálu, při konkrétních teplotách. Testovací těleso je zahříváno definovanou rychlostí ohřevu a při stanovené teplotě by měla špička teplem prohýbajícího se jehlanu dosáhnout úrovně podložky, na které je upevněna. [1; 5]

V dnešní době užívaná řada až 59 žároměrek umožňuje měření v rozsahu 600 až 2 000 °C (ukázka na obr. 10). Pro výrobu žároměrek je užito kaolínu, křemen, živce, Al_2O_3 , CaCO_3 , B_2O_3 a PbO . [1; 5]

Při testování žárovzdornosti konkrétního materiálu je třeba vyříznout z výrobku testovací těleso (případně zformovat z nadrceného) odpovídajících rozměrů. Těleso je pak podrobena testům a žárovzdornost je pak vyjádřena číslem odpovídající žároměrky. O žárovzdorném materiálu mluvíme, pokud materiál vykazuje schopnost odolávat žaru stejně nebo lépe než žároměrka 150; to odpovídá teplotám 1500 °C a vyšším (tento limit se může měnit v závislosti na publikaci). [1; 5]

Teploty přiřazené k žároměrkám jsou však pouze orientační; při delší expozici působení tepla dochází k deformaci materiálu při nižších teplotách, naopak při rychlém zahřívání může materiál vykazovat vyšší teploty deformace. [1; 5]

Číslo žároměrky*)	Teplota žároměrné deformace (°C)	Číslo žároměrky	Teplota žároměrné deformace (°C)
8 (125)	1 250	28 (163)	1 630
10 (130)	1 300	30 (167)	1 670
12 (135)	1 350	32 (171)	1 710
14 (141)	1 410	34 (175)	1 750
16 (146)	1 460	36 (179)	1 790
18 (150)	1 500	38 (185)	1 850
20 (154)	1 540	40 (192)	1 920
26 (158)	1 580	42 (198)	1 980

*) V závorce je uvedeno číslování žároměrek podle nového způsobu, doporučeného mezinárodně.

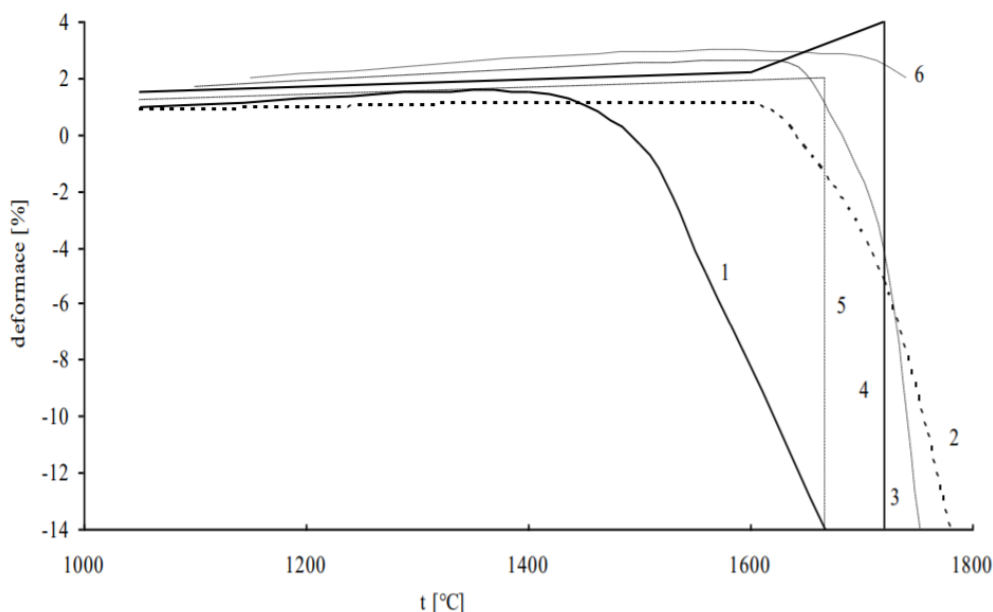
Obr. 10: teplota deformace žároměrek dle normy ČSN 72 6035 [5; 25]

2.4.2 Únosnost v žáru

Dalším parametrem pro žárovzdorné materiály je tzv. únosnost v žáru. Tu definuje norma ČSN EN ISO 1893 nebo ČSN EN 993-8. Tato veličina je definována jako teplota, při které se zkušební těleso deformuje do definovaného stupně nebo se náhle rozruší při konstantním zatížení a teplotě rostoucí definovanou rychlostí. Samotná zkouška probíhá tak, že na testovací těleso (válec) působí konstantní tlak a při rovnoměrně stoupající teplotě je zaznamenávána změna výšky válce. [5; 26; 27]

Na obr. 11 je možné vidět křivky deformace v žáru různých materiálů:

- 1) šamot,
- 2) sillimonitový materiál
- 3) chrommagnezitový materiál,
- 4) dinas pro klenby,
- 5) koksárenský dinas,
- 6) magnezitchromový materiál.



Obr. 11: příklad křivek deformace v žáru pro vybrané materiály [5]

K parametru únosnosti v žáru je třeba přihlížet, protože na danou aplikaci užití materiálu může mít větší vliv než samotný test žárovzdornosti. Teplota únosnosti v žáru není na teplotě tání nijak závislá. Rozdíly v hodnotách žárovzdornosti a únosnosti v žáru je možné ukázat např. na srovnání magnezitových materiálů a materiálů mullitových. Magnezitové žárovzdorné materiály mají žárovzdornost nad 2 000 °C, ale v zátěži se začínají deformovat již od teplot okolo 1 500 °C. Na rozdíl od toho mullitový materiál se žárovzdorností 1 800 °C je možné použít v zátěži při teplotách okolo 1 650 °C. [5]

2.5 Hydraulická pojiva

Anorganická pojiva se dělí na pojiva stavební (maltoviny) a pojiva technická (vodní sklo apod.). Maltoviny se dále dělí na dvě skupiny: vzdušná pojiva (jsou nestálá při kontaktu s vodou z důvodu jejich rozpustnosti) a na pojiva hydraulická, která mohou být vytvrzována jak na vzduchu, tak ve vodě. Pro správné fungování pojiv je třeba, aby materiály vykazovaly následující vlastnosti:

- tekutost v počátečních stádiích pro rozšíření pojiva na površích a pórech systému zrn,
- schopnost smáčet povrch systému zrn za vzniku adhezních spojů,
- samovolné zpevnění po určité době,
- pevnost adhezních spojů i po zatuhnutí.

Zpevňování pojivového systému, podobně jako u keramických materiálů, dělíme na 2 etapy. První etapa je nazývána tuhnutí a vyznačuje se postupným úbytkem tvárnosti (růst viskozity a meze toku). Druhá fáze, do které přechází materiál bez ostrého přechodu, je označována jako tvrdnutí; tvrdnoucí materiál začíná postupně nabývat vlastností pevného tělesa, tedy pevnost, křehkost, pružnost apod.

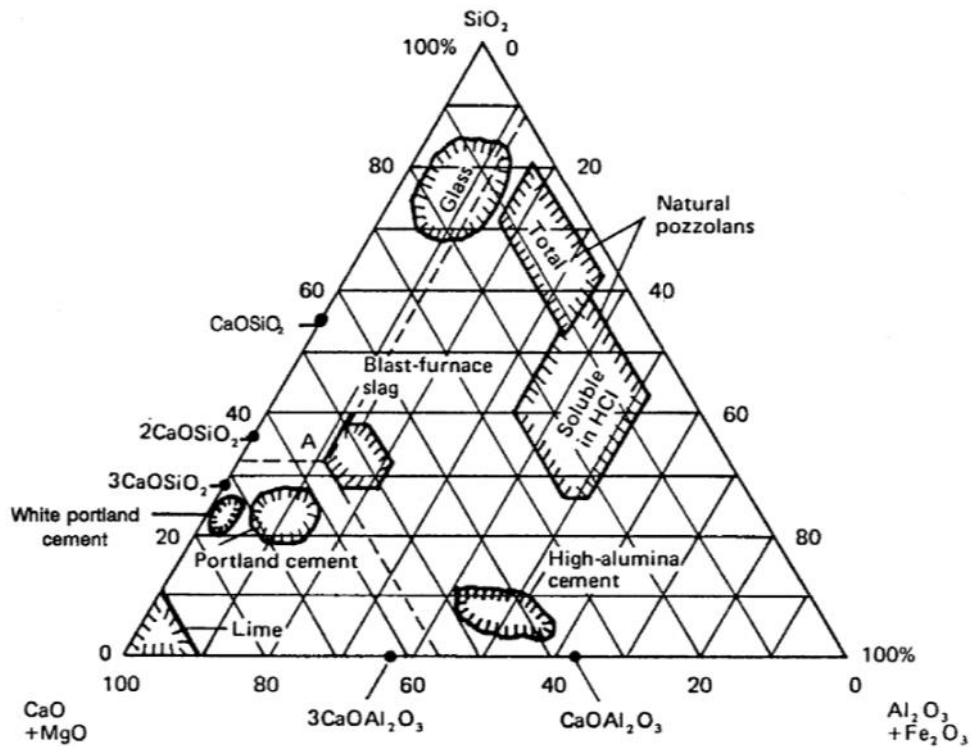
Tuhnutí a tvrdnutí je za normální či lehce zvýšené teploty způsobeno chemickými procesy uvnitř materiálu. Proto aby se chemické procesy projevíly ve změnách vlastností materiálu je však třeba, aby byly doprovázeny ději fyzikálními a tím došlo ke vzniku nové mechanické struktury; příkladem jsou nejčastěji krystalizace fází do jehliček a destiček nebo vznik spojitě struktury koloidních gelů. [5; 28]

2.5.1 Cementy

Cementy jsou hydraulická prášková pojiva tvořená směsí oxidů, nejčastěji CaO , SiO_2 a Al_2O_3 (často substituované Fe_2O_3). Podle poměru těchto oxidů v cementu můžeme cementy rozdělit do několika kategorií vyznačených na diagramu v obr. 12.

Cementy jsou z chemického hlediska děleny do tří skupin:

- cementy křemičité (zejména portlandský cement),
- cementy hlinitanové (minimální množství SiO_2),
- jiné cementy (železitanový, chromitanový, a další)



Obr. 12: schéma obvyklého složení významných pojivových materiálů [29]

Bezsporu nejvýznamnějším zástupcem cementů je cement portlandský. Druhá kategorie, hlinitanových cementů je pro svou nevhodnost pro konstrukční účely užívána v omezeném měřítku pro speciální aplikace. Zbývající kategorie jiných cementů nemá v dnešní době žádného zásadního užití ve větším měřítku. [5; 28]

2.6 Hlinitanový cement

Hlinitanový cement (alumina cemente – AC), nebo také vysoce-hlinitanový cement (high alumina cemente – HAC), je hydraulické pojivo, jehož základní složkou jsou kalcium-alumináty; rozsah složení hlinitanových cementů je možné vidět na obr. 12. První komerční využití AC datujeme od roku 1908, kdy byl způsob výroby patentován. Na území Československa se tento materiál vyráběl od roku 1930 společným drcením bauxitu a vápence. Drť byla následně vysušena a pomleta. Z pomletého prášku byly lisovány tvarovky, které byly následně vypalovány při teplotě 1 200 °C; vypálené tvarovky byly opět pomlety na výslednou cementovou surovinu. [29]

2.6.1 Složení hlinitanového cementu

Složení hlinitanového cementu je dodnes méně prozkoumané než například složení portlandského cementu. Co o složení AC ale víme je, že se jedná o směs obsahující jako hlavní složky kalcium–alumináty, které jsou doplněné o železo, kalcium–silikáty a další minerální složky. Přítomný oxid železitý může ve struktuře minerálu substituovat oxid hlinitý díky stejnému oxidačnímu číslu; proto se často mluví o kalcium–alumino–ferritech (např. $(\text{CaO})_4(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ nebo $(\text{CaO})_6(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{Fe}_2\text{O}_3)_2$, zjednodušeně C_4AF a C_6AF_2). [29; 30]

Přibližné složení je uvedeno v tab. 5. Monokalcium aluminát je v AC nejdůležitější složkou, jelikož je hlavním zdrojem cementového chování celého materiálu; monokalcium aluminát zprvu reaguje pomalu, ale následně s velkou rychlostí vytvrdne. Dalšími přítomnými sloučeninami jsou $\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$ a $(\text{CaO})_{12}(\text{Al}_2\text{O}_3)_7$ (pomocí zjednodušeného značení CA_2 a C_{12}A_7). Mineralogické složení a přítomnost různých kalcium–aluminátů je odvislé od poměru $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ v surovinové směsi. [29; 30]

Nejpevnější AC jsou ty, které obsahují menší než 5% podíl SiO_2 .

Tab. 5: přibližné složení hlinitanového cementu [31] [29]

Složka	podíl [%]	
	od	do
Al_2O_3	35	55
CaO	30	45
Fe_2O_3	5	15
SiO_2	5	15
FeO	1	7
TiO_2	0,5	2
MgO	0,5	1,5

2.6.2 Výroba hlinitanového cementu

Výchozími surovinami pro výrobu hlinitanového cementu jsou bauxit a vápenec. Způsoby pro výrobu jsou převážně dvojí: jednoduché tavení a redukční způsob. [29]

U jednoduchého tavení jsou výchozí materiály společně pomlety za vzniku surovinové směsi, která je následně pálena v rotační peci. Pálení probíhá až do teplot okolo 1 600 °C, kdy je veškerý materiál roztaven. Tavenina⁵ je následně schlazena skrácením vodou. Zchlazený přetavený materiál je pak pomlet na jemný prášek s možnou přísadou sádrovce. Tato metoda

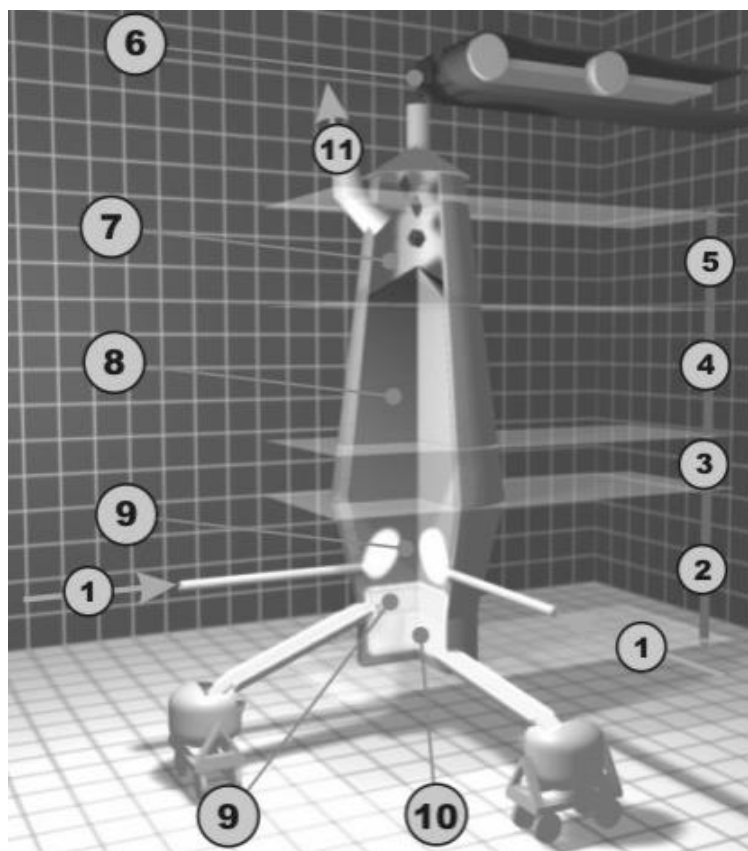
⁵ V ang. originále je použit termín „clinker“

je již zastaralá pro svou velkou náročnost na kvalitu vstupních surovin; v dnešní době těženy bauxit obsahuje menší podíl Al_2O_3 a vyšší podíl oxidů železa. [29; 30]

Dnes nejvíce využívaný způsob výroby, tzv. redukční způsob, se dokáže velmi dobře vypořádat s železnými příměsemi ve vstupní surovině tím, že jsou zpracovány na surové železo. Celý proces probíhá ve vysokých (obr. 13) a obloukových pecích v redukční atmosféře. Ke vstupním surovinám je přidáván železný šrot a koks. Celý proces je velmi podobný výrobě železa ve vysoké peci, kdy vzniká surové železo, jen namísto strusky vzniká tavenina hlinitanového cementu. [29; 30]

Zahříváním vstupní surovinové směsi vznikají dvě vrstvy produktů: v horní vrstvě při teplotách 1 600–1 700 °C vzniká hlinitanová tavenina, pod ní se nachází spodní vrstva surového železa o teplotách 1 450–1 550 °C. Svrchní vrstva ochraňuje surové železo před možnou oxidací. Vznikající suroviny jsou pak extrahovány z pece jednoduchým nebo dvojitým odpichem; u jednoduchého odpichu je do pece prohlouben otvor, kterým první vytéká surové železo a následně tavenina hlinitanového cementu, u dvojitého odpichu jsou prohloubeny dvě díry a oba produkty (surové Fe a tavenina AC) jsou extrahovány simultánně. [29; 30]

Taveninu AC je třeba přechladit pod teplotu 1 400 °C, aby bylo zamezeno krystalizací gehlenitu, který nemá hydraulické vlastnosti, a došlo by tedy k zásadnímu zhoršení pojivových vlastností AC. [30]



Obr. 13: schéma vysoké pece [32]⁶

⁶ 1. vstup horkého vzduchu, 2. tavící zóna, 3. redukční zóna FeO , 4. redukční zóna Fe_2O_3 , 5. předehřívací zóny, 6. dávkování surovin, 7. spaliny, 8. sloupec koksu, Fe šrotu a hornin, 9. odpich hlinitanové taveniny, 10. odpich surového Fe, 11. sběr odpadních plynů.

2.6.3 Hydratace hlinitanového cementu

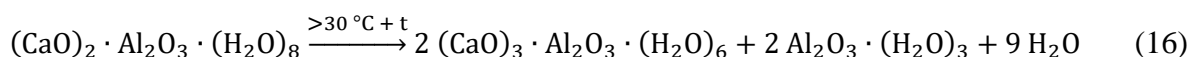
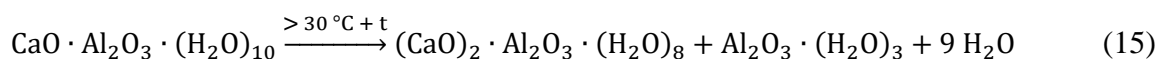
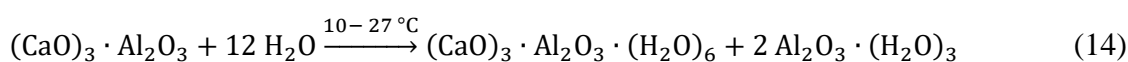
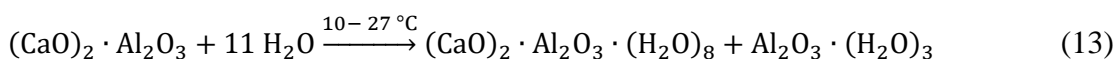
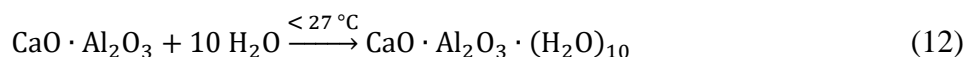
Hydratace kalcium–aluminátů probíhá skrze roztok, kde se bezvodé fáze rozpouštějí v přimíchané vodě a následně dochází k precipitaci malých krystalků a gelu kalcium–aluminátových hydrátů. Probíhající děje můžeme rozdělit do tří fází: rozpouštění, nukleace a precipitace. [28]

Rozpouštění je zahájeno kontaktem cementu s vodou, kde během hydroxylace povrchu rozpouštěného cementu dochází k uvolňování vápenatých (Ca^{2+}) a hlinitých (Al^{3+}) iontů. Se zvyšujícím se pH prostředí dochází k urychlení rozpouštění cementu až do chvíle, kdy pórový roztok dosáhne koncentrace nasyceného roztoku. [28]

Po nasycení přetrvává indukční období, během kterého začínají vznikat zárodky krystalů. Indukční období trvá, dokud zárodky nedosáhnou kritické velikosti (= nukleace). [28]

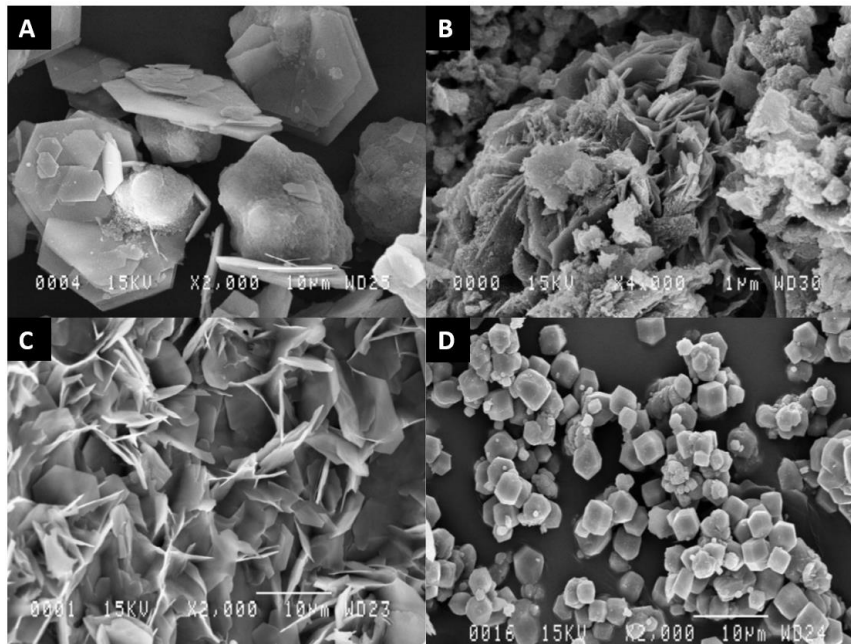
Jakmile zárodky krystalů dosáhnou kritické velikosti a počtu, následuje rychlá precipitace hydrátů vedoucí k poklesu koncentrace iontů v pórovém roztoku. Snížení koncentrace vede k znovu započetí rozpouštění cementu do dalšího dosažení koncentrace nasyceného roztoku. Celý proces se opakuje do vyčerpání jedné z výchozích látek. Celý proces je hnán nižší rozpustností vznikajících hydrátů než amorfni fáze cementu. [28]

Průběh hydratace monokalcium–aluminátu je silně ovlivněna reakční teplotou. Přibližně do 20 °C je hlavním vznikajícím hydrátem zmiňovaný CAH_{10} (12). Dekahydrát kalcium–aluminátu krystalizuje ve formě hexagonálních destiček. Se zvyšující se teplotou se začínají objevovat další hydráty jako dikalcium–alumino oktahydrát (C_2AH_8) a amorfni alumino–trihydrát (AH_3) (13). Nad 27 °C se začíná objevovat (a dříve vzniklé hydráty začínají přecházet na) trikalcium–alumino hexahydrát (C_3AH_6) (14, 15, 16). Předpokládá se, že formaci C_3AH_6 předchází vznik C_2AH_8 , který podléhá okamžité konverzi. Struktura gibbsitu (AH_3) je rovněž podřízena teplotě, při které reakce probíhá. Za nižších teplot se AH_3 objevuje ve formě gelu a se zvyšující se teplotou stoupá jeho krystalinita. [29; 30]



Zmíněná transformace hexagonálních struktur na kubické (velmi často se užívá termínu „konverze“) je provázena objemovými změnami, které mají negativní efekt na pevnosti materiálů na bázi hlinitanového cementu; kubická struktura je více uspořádaná než struktura hexagonální, a kubické hydráty tudíž mají výrazně vyšší hustotu než hydráty hexagonální. Na obr. 14 je vidět srovnání struktur krystalů hydrátů vznikajících při hydrataci AC: [29; 30]

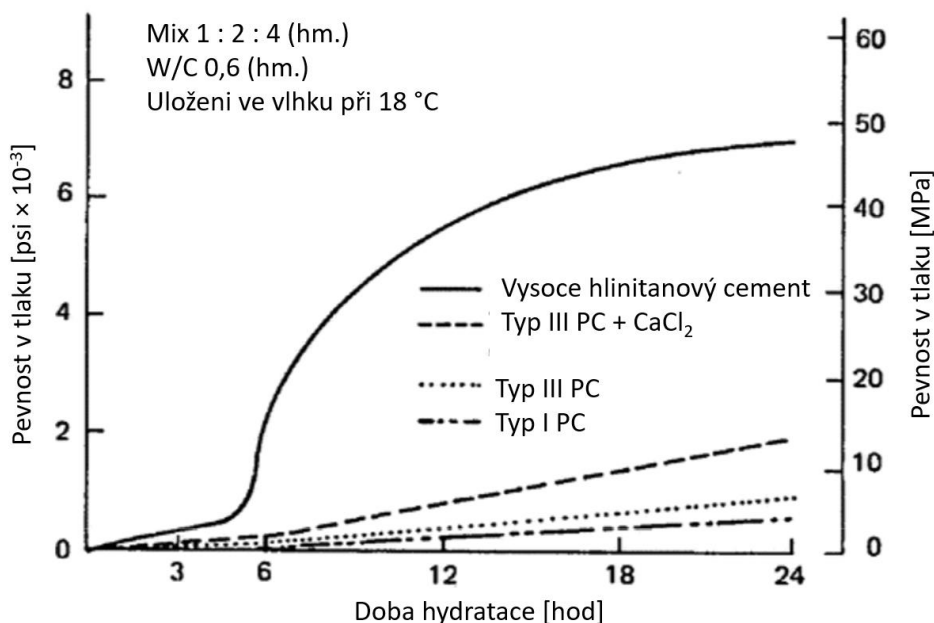
- A, CAH_{10} , hexagonální soustava, hustota 1 720 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,
- B, C_2AH_8 , hexagonální soustava, hustota 1 950 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,
- C, C_4AH_{13} , hexagonální soustava, hustota 2 046 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,
- D, C_3AH_6 , kubická soustava, hustota 2 520 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.



Obr. 14: struktury hydrátů vznikajících při hydrataci HAC [30]

Konvertovaný materiál je velmi odolný vůči agresivním látkám (jako jsou např. sírany). Při hydrataci dochází ke zreagování veškerého CaO, nedochází ke vzniku tzv. volného vápna, tudíž má cementová pasta na bázi AC nižší pH než pasta na bázi PC; nižší pH snižuje náchylnost ke kyselé korozi materiálu.

Pro hydrataci AC je třeba přimíchat podíl vody přibližně odpovídající 50 % hmotnosti cementu; to je přibližně dvojnásobek vody, než kterou je třeba pro hydrataci portlandského cementu. Význačností AC je rychlý nárůst pevnosti ve srovnání s jinými pojivovými materiály (srovnání na obr. 15); během 24 hodin je možné pozorovat nárůst pevnosti až na 90 % vůči pevnosti PC po 28 dnech. Hydratace je provázena silnou produkcí hydratačního tepla. Hydratační teplo umožňuje provádění betonování při teplotách nižších než PC, ale zároveň vede k přehřátí betonu při užití pro masivní konstrukce [29].

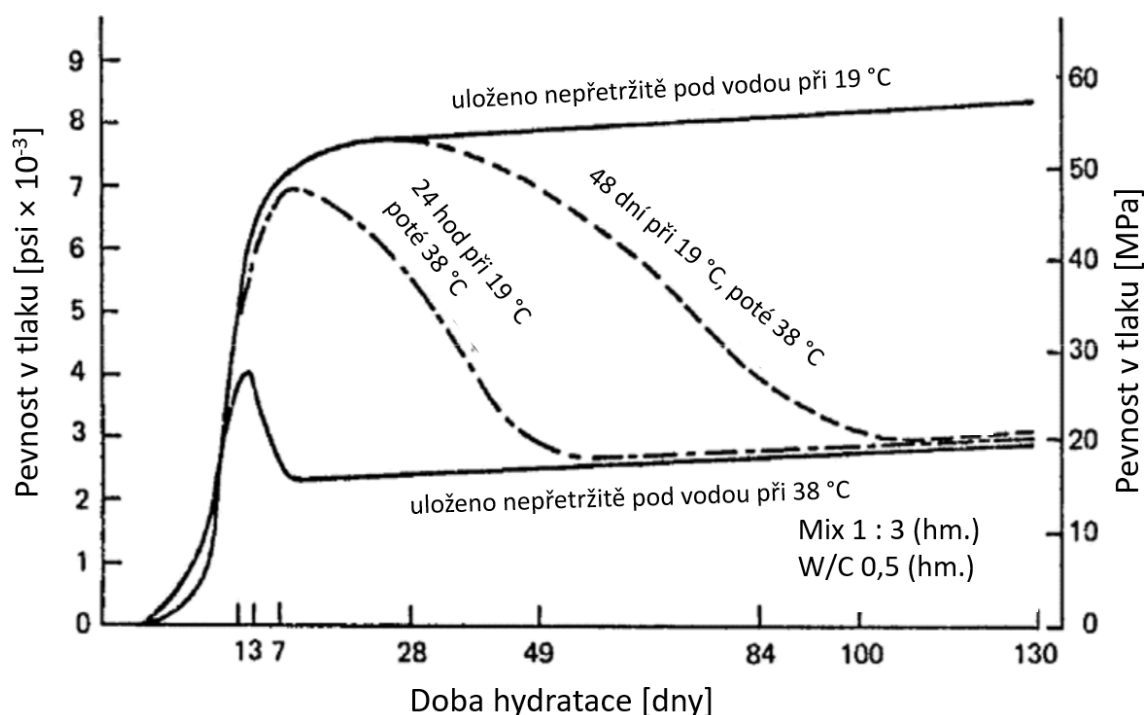


Obr. 15: srovnání nárůstu počátečních pevností cementových materiálů [29]

2.6.4 Použitelnost hlinitanových cementů

V krátkodobém měřítku jsou během 24 hodin betony z AC schopny dosáhnout pevností, kterých betony na bázi PC dosahují po 28 dnech. Z dlouhodobého hlediska však tyto betony svou pevnost ztrácejí, o čemž se lidé v minulosti přesvědčili při fatálních kolapsech konstrukcí z AC v 70. letech minulého století (např. kolaps střešních trámů bazénu v Sir John Cass School, Stepney, únor 1978). V dnešní době jsou betony z AC pro konstrukční účely zakázány, ale je možné je nalézt v budovách ze 60. a 70. let minulého století.

Důvodem je, že působením vlhkosti, příp. pro přítomnost nezreagované záměsové vody, a teploty dochází k výše popsané konverzi. Vliv spontánní a řízené konverze je možné pozorovat na příkladu uvedeném na obr. 16. Na uvedeném příkladu cementové pasty s vodním součinitelem 0,5 je vidět, že materiál připravený a stále udržovaný při teplotě 19 °C vykazuje vynikající pevnosti v tlaku již po třech dnech (přibližně 48 MPa) a jejich konstantní nárůst (přibližně 67 MPa po 130 dnech). Pokud však byla pasta uložena za zvýšené teploty (38 °C), aby došlo ke konverzi přímo, nebo byla po určité době (24 hod, 28 dní) do prostředí se zvýšenou teplotou uložena, je možné pozorovat výrazný pokles pevností (přibližně 20 MPa po 130 dnech). [29]



Obr. 16: srovnání pevnosti v tlaku pasty z AC při různém uložení [30]

Mezi přednosti hlinitanových cementů tedy patří rychlý nárůst pevností, nižší teploty, při kterých je možné betonovací práce provádět, žárovzdorné vlastnosti do teplot okolo 1 600 °C, a zvýšená odolnost vůči kyselé korozi. Naproti tomu jsou více náchylné na teplotní výkyvy a působení vlhkosti ve srovnání s portlandskými cementy. U hlinitanových cementů byl pozorován slabší efekt při užití superplastifikátorů než u PC. [29]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci experimentální části této diplomové práce byla provedena řada měření pro charakterizaci vstupních surovin pro přípravu směsí a zkoumání vlastností vzniklých materiálů s hlavním zaměřením na jejich mechanické vlastnosti a fázové složení.

3.1 Seznam použitých materiálů

- Cihelný recyklát z cihelny v Dolním Bukovsku,
- hlinitanový cement Secar 71,
- Chrysofluid Prémia 330 – superlastifikátor na bázi modifikovaných polykarboxilátů,
- destilovaná voda.

3.2 Analýza vstupních surovin

3.2.1 Sítová analýza velikosti částic

Sítová analýza patří mezi základní chemickou analýzu práškových materiálů. Zakládá se na velmi jednoduchém principu, že částice nemůže projít skrze síto, jehož oka jsou menší než nejmenší rozměr dané částice. Výsledkem metody je hmotnostní rozložení zkoumaného materiálu do frakcí na základě velikosti ok užitých sít. Nejčastěji jsou výsledky sítové analýzy prezentovány formou histogramu. Limitujícím faktorem sítové analýzy je především analýza malých částic v řádu μm a relativně velká časová náročnost analýzy.

Metoda je užívána hojně napříč průmyslovými i laboratorními aplikacemi a je důležitým parametrem pro další zpracování, protože velikost částic je spjata do značné míry s měrným povrchem materiálu, a tudíž má vliv na jeho reaktivitu.

Samotné sítové analýze předchází často tzv. kvartace. Kvartace je metoda, jejímž cílem je získat reprezentativní vzorek práškového materiálu při zachování granulometrie původního materiálu; z časového hlediska je velmi náročné podrobit analýze velké množství materiálu. Kvartace je rozdělena do několika kroků:

- 1) vzorek materiálu je rozložen na podložce do tvaru horizontálně seříznutého kužele,
- 2) rozložený vzorek, kruhového půdorysu, je rozdělen na čtvrtiny,
- 3) dvě libovolné protilehlé čtvrtiny jsou odstraněny,
- 4) dvě zbývající čtvrtiny jsou promísены,
- 5) kroky 1) až 4) jsou opakovány, dokud nezůstane množství vzorku vhodné pro sítovou analýzu (ukázka na obr. 17).



Obr. 17: ukázka kvartace cihelného recyklátu na 1/8 původního množství

Následná síťová analýza probíhá na normovaných sítích kruhového tvaru, která jsou na sobě sestupně naskládána se sítím s největší velikostí ok v horní části celého stohu a se sítím s nejmenší velikostí ok vespod stohu nad miskou, která zachytává částice menší, než je oko nejmenšího síta (obr. 18).

Analyzovaný materiál je nasypán na vrchní síto a celá aparatura je pevně uzavřena víkem a pevně utažena k podložce. Materiál je na vibrační podložce setřásán a částice během svého pohybu propadávají jednotlivými sítí, dokud neskončí v sítu, kterým již pro svou velikost nemohou projít. Následně jsou zváženy frakce, které zůstaly na každém sítu a z naměřených dat je sestaven histogram reprezentující granulometrickou distribuci částic. Pro analýzu byla zvolena síta následujících velikostí: 2,0 mm, 1,6 mm, 1,4 mm, 1,25 mm, 1,0 mm, 0,8 mm, 0,63 mm a 0,315 mm.



Obr. 18: vibrační stůl Retsch AS 200 pro síťovou analýzu

3.2.2 Laserová analýza velikosti částic

Další možnou metodou pro stanovení velikosti částic v práškovém materiálu je např. laserová difrakční analýza. Tato analýza umožňuje v několika okamžicích analyzovat práškový materiál s velkou přesností. Přednostmi analýzy je schopnost měřit velmi malé částice ve velmi krátkém čase. Analýza je nevhodná pro analýzu částic větších několika mm. Pro stanovení velikosti částic frakce cihelného recyklátu s velikostí částic pod 0,315 mm byl využit přístroj *SYMPATEC HELOS KR*, obr. 19. Rozsah měřicího přístroje je 0,1–1 850 μm a měření je možné jak za sucha, tak i v organických i jiných rozpouštědlech.

Princip měření je postaven na jevu, při kterém laserový paprsek interaguje s měřenou částicí, přičemž dochází k difrakci paprsku pod konkrétním úhlem. Paprsky jsou následně usměrněny čočkou na detektor. Velikost částic je vyhodnocena na základě úhlu dopadu paprsku. Samotný proces měření se skládá z následujících kroků:

- měřený materiál je nanesen na plošinu podavače,
- pomocí stlačeného vzduchu je materiál rozptýlen před prostor laserového pole, emitované laserové paprsky podléhají difrakci na rozhraní částic,
- pomocí detektorového dvourozměrného pole na konci pracovního prostoru přístroje je změřena intenzita záření,
- pomocí matematických simulací jsou naměřené hodnoty vyhodnoceny.

Konkrétní instrumentace této metody je obchodním tajemstvím a patentem firmy *SYMPATEC*. Oficiálně dostupné informace pouze informují o tom, že jako zdroj laserového záření o vlnové délce 632,8 nm je HeNe výbojka. [33]



Obr. 19: Laserový analyzátor částic *Sympatec Helos KR* [34]

3.2.3 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

X-Ray Diffraction (XRD), česky rentgenová difrakční analýza je metoda užívaná ke zkoumání struktury pevných látek. Každá krystalická struktura má svůj jedinečný difraktogram (záznam difrakce). Znalost difraktogramu následně umožňuje identifikaci specifické struktury ve vzorku.

V krystalických materiálech jsou atomy prvků každé struktury seřazeny periodicky. Pokud jsou elektrony těchto atomů vystaveny působení monochromatického rentgenového záření, dochází k pružnému rozptylu rentgenového záření a jeho interferenci za vzniku záření s konkrétními difrakčními maximy.

Difraktogram každé krystalické struktury je charakterizován jedinečnou kombinací intenzity, polohy a tvaru difrakčních maxim. Následným srovnáním vzniklého difraktogramu s rozsáhlou databází jsou identifikovány krystalické struktury v materiálu.

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (17)$$

Braggova podmínka (17) říká, že k difrakci dochází pouze při dopadu primárního rentgenového záření o n -násobku vlnové délky λ na rovnoběžné roviny o vzdálenosti d pod úhlem θ . Proto je pro instrumentaci užito přístrojů, které zdrojem rentgenového záření postupně otáčejí po kružnicové trajektorii okolo vzorku. Pro naši analýzu byl použit přístroj *Empyrean* firmy *Panalytical*, obr. 20. [35]



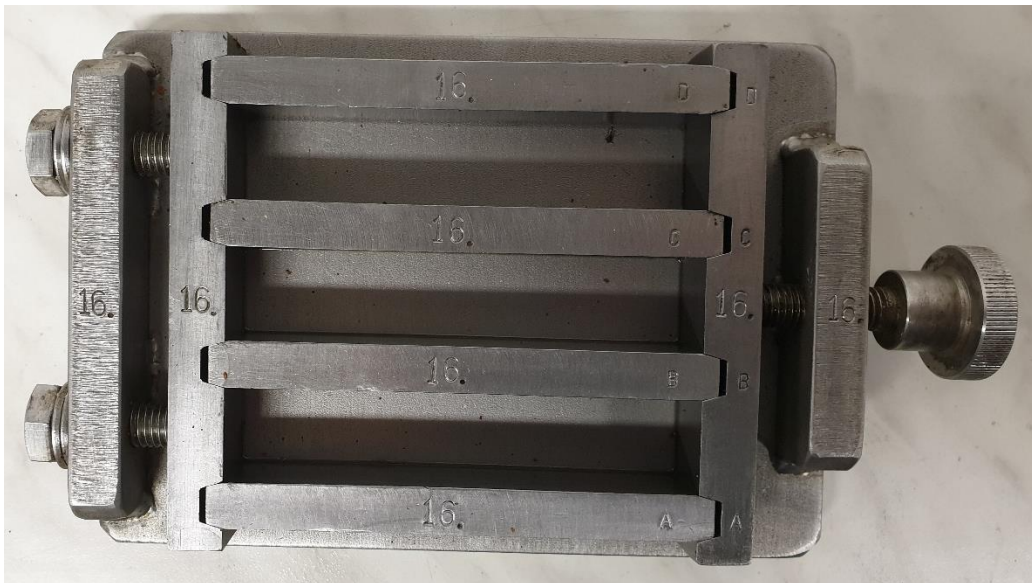
Obr. 20: Přístroj *Empyrean* od firmy *Panalytical* [35]

3.3 Příprava testovacích těles

Testovací tělesa byla připravována za použití laboratorní míchačky. Do míchačky byla nejprve dávkována destilovaná voda, příp. plastifikační činidlo. Do vody byl za stálého míchání přidáván nejprve cement a následně byl přisypáván cihelný recyklát. Směsi byly připravovány tak, aby bez ohledu na složení měly stejnou konzistenci.

S ohledem na velkou nasákavost cihelného recyklátu nebylo možné připravit licí suspenzi, jelikož by musela obsahovat velké množství vody. Konzistenci připravovaných směsí je možné připodobnit k vlhkému písku.

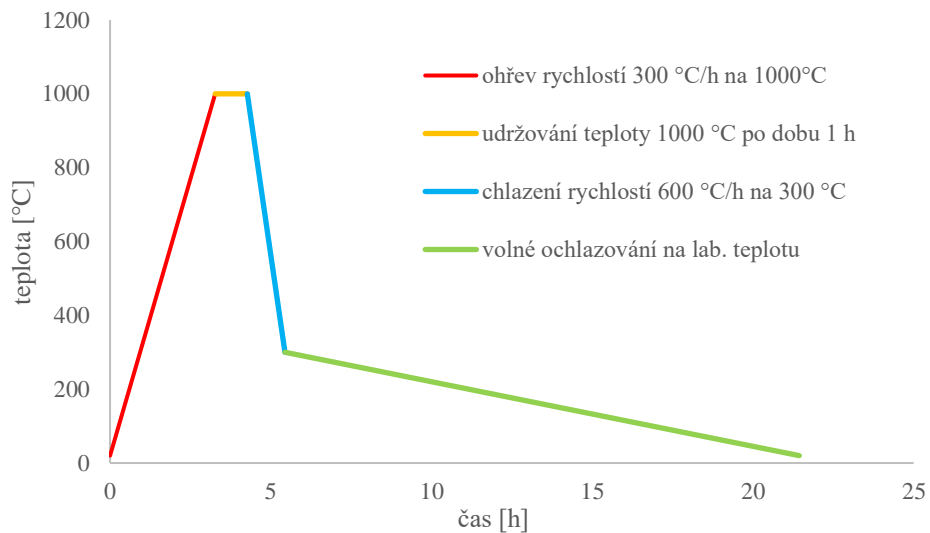
Sypký materiál byl následně tvarován do testovacích těles. Forma na normovaná testovací tělesa pro testování pevnosti v tlaku o rozměrech 20×20×100 mm (obr. 21) byla vždy naplněna vrstvou připravené směsí, setřepána pomocí laboratorního vibračního stolu a následně zhutněna pomocí železného přípravku a gumového kladiva. Postup plnění formy a zhutňování materiálu byl opakován, dokud nebyla forma naplněna.



Obr. 21: forma pro přípravu normovaných zkušebních těles

3.4 Simulace výpalu v peci

Pro simulaci teplotních procesů probíhajících v cihlářské peci byl zvolen teplotní program znázorněný na obr. 22. I když jsou v cihlářských pecích pálené cihly podrobeny teplotám okolo 900 °C po dobu přibližně 6 hod, byla pro měření v rámci této diplomové práce zvolena jako maximální vypalovací teplota vyšší, a to teplota 1 000 °C. Pro výpal byla použita muflová laboratorní pec firmy LAC modelové řady LMH obr. 23.



Obr. 22: teplotní profil výpalu v laboratorní peci.



Obr. 23: muflová laboratorní pec LAC LMH [36]

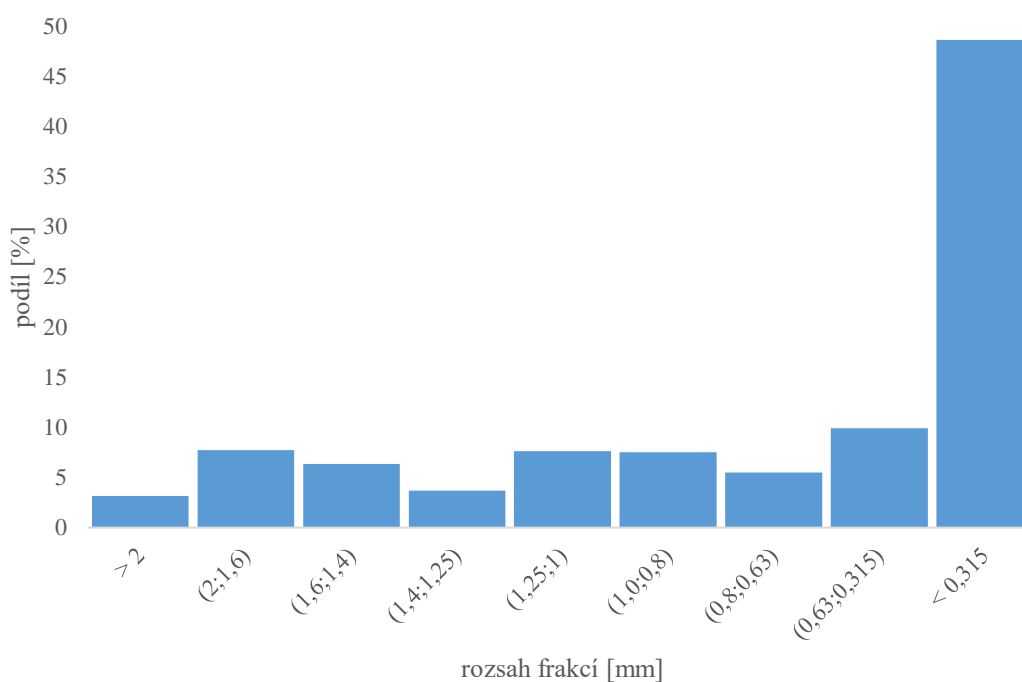
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole jsou uvedeny a diskutovány výsledky, které byly získány na základě měření, jež byla prováděna při řešení této práce. Testy jsou prováděny na směsích, ve kterých je jako pojivo použito hlinitanového cementu Secar 71. Dále je experimentálně řešena i možnost použití plastifikátoru. Jako nestandardní se může zdát počet dní zrání, který je vždy 7 dní. Tento čas byl stanoven z důvodu případné výroby a nároků na výrobní prostory. Po sedmi dnech byly vzorky testovány v peci.

4.1 Analýza vstupních surovin

4.1.1 Sítová analýza CR

Postupem popsaným v experimentální části této práce byla provedena sítová analýza užitého cihelného recyklátu. Z obr. 24 je patrné, že téměř polovina (48,6 %) cihelného recyklátu je tvořena částicemi menšími než 0,315 mm. Zbývá polovina je rozložena do 8 frakcí a téměř všechny částice materiálu (96,9 %) jsou menší, než 2,0 mm.



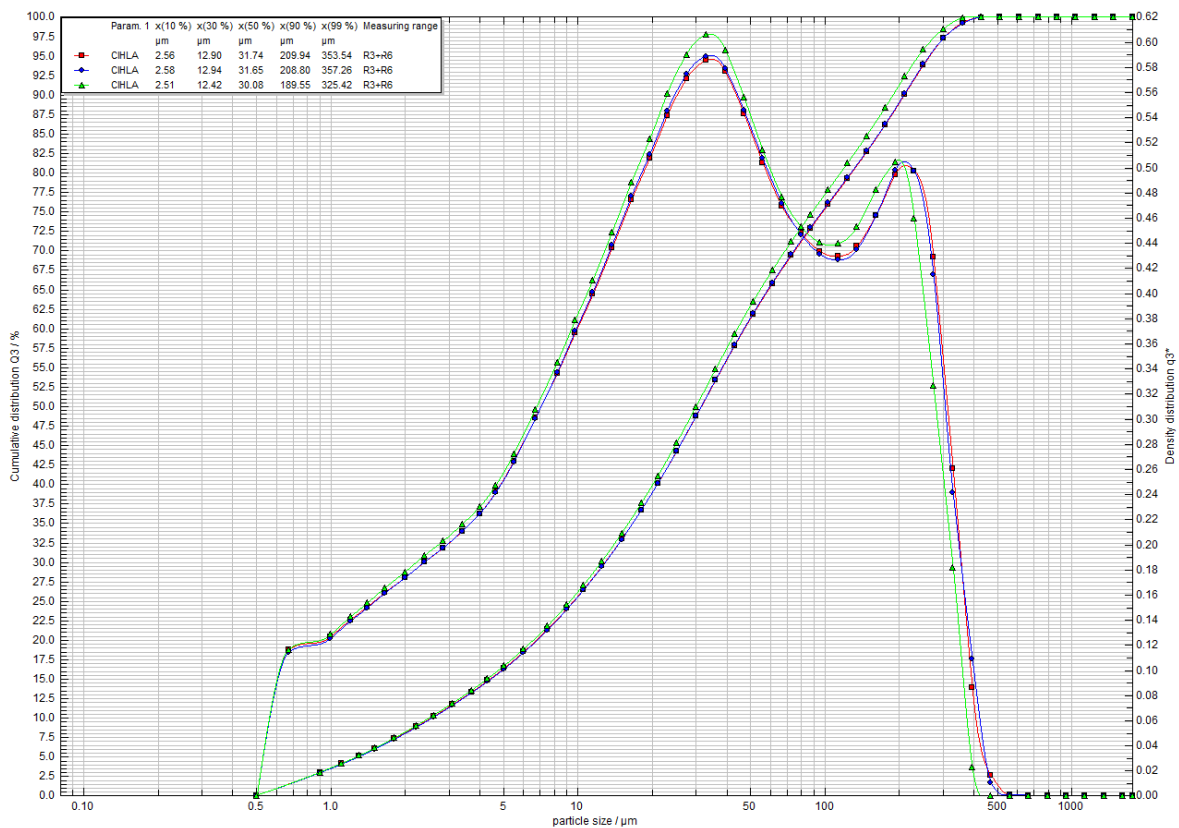
Obr. 24: graf granulometrické distribuce částic cihelného recyklátu

4.1.2 Analýza velikosti částic CR laserovou difrakcí

Vzorek frakce s velikostí částic < 0,315 mm byl podroben analýze velikosti částic pomocí laserové difrakce. Výsledkem analýzy je granulometrická křivka zastoupení částic dané velikosti (uvedená na obr. 25). Shrnutí granulometrické analýzy je možné nalézt v tab. 6.

Tab. 6: hodnoty vybraných granulometrických indexů pro použitý CR.

	X10	X30	X50	X90	X99
cihelný recyklát [μm]	2,55	12,75	31,16	202,76	345,07



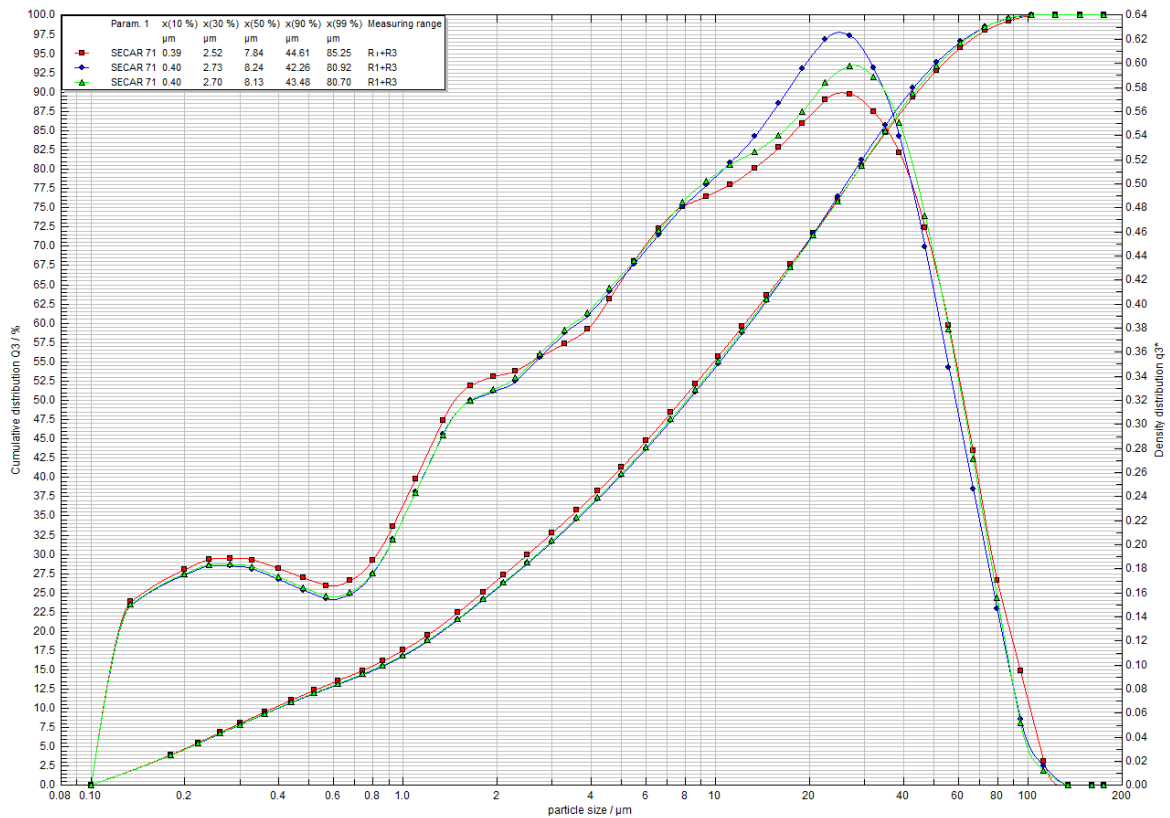
Obr. 25: graf integrální a diferenciální granulometrické křivky CR

4.1.3 Analýza velikosti částic AC SECAR 71 laserovou difrakcí

Užitý hlinitanový cement Secar 71 byl stejně jako užitý cihelný recyklát podroben analýze velikosti částic laserovou difrakcí. Granulometrická je uvedena na obr. 26. Shrnutí granulometrické analýzy se nachází v tab. 7.

Tab. 7: hodnoty vybraných granulometrických indexů pro použitý AC Secar 71.

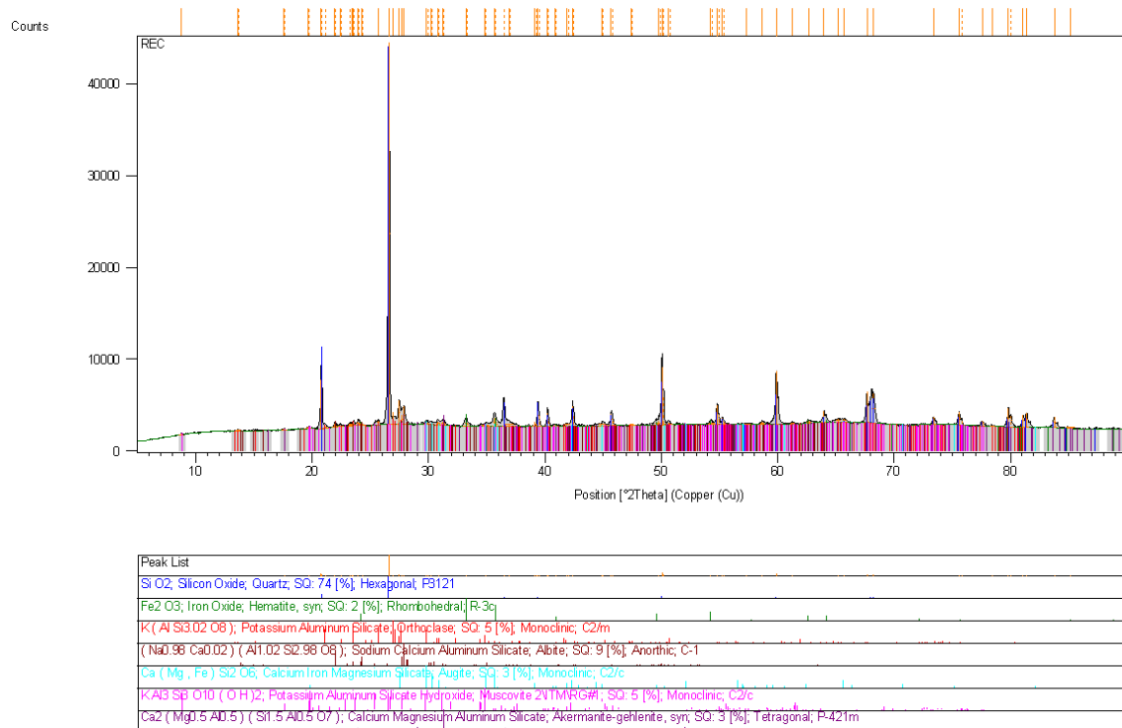
	X10	X30	X50	X90	X99
Secar 71 [μm]	0,40	2,65	8,07	43,45	82,29



Obr. 26: graf diferenciální a integrální granulometrické křivky cementu Secar 71

4.2 Rentgenová difrakční analýza vstupních surovin

Cihelný recyklát užívaný pro experimentální část této diplomové práce byl podroben XRD analýze a srovnáním naměřených dat s databází byly naměřené struktury identifikovány. Touto analýzou (obr. 27) bylo zjištěno, že téměř 75 % krystalického podílu tvoří hexagonální modifikace křemene (SiO_2). Dalšími frakcemi, které byly v nižším procentu, jsou minerály jako např albit, ortoklas, hematit nebo muskovit.



Obr. 27: výsledek XRD analýzy surového cihelného recyklátu z Dolního Bukovska

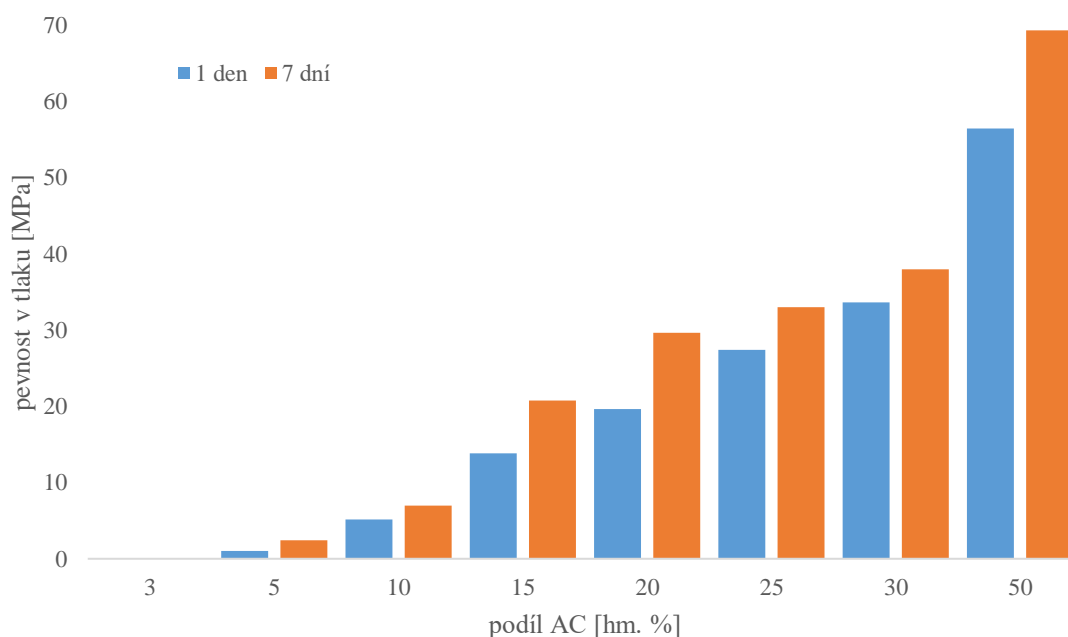
4.3 Vliv množství přidaného hlinitanového cementu na vlastnosti pálicích pomůcek na bázi cihelného recyklátu

Bylo připraveno 8 směsí s různým podílem hlinitanového cementu (složení uvedeno v tab. 8). Připravené vzorky byly uloženy po celou dobu zrání ve vlhkém prostředí uzavřené zračí komory s vlhkostí 90–100 %. Na obr. 28 jsou znázorněny hodnoty pevnosti v tlaku připravených směsí po jednom a sedmi dnech. Z naměřených dat je patrné, že se zvyšujícím se podílem AC ve směsi se zvyšuje i pevnost v tlaku.

U vzorků s 3 % podílem AC nebylo možné měření provést, jelikož se rozpadaly. Mezi 10% a 15% podílem AC je možné vidět téměř trojnásobný nárůst pevnosti. Z těchto dat lze usuzovat, že 10% podíl AC není dostačující, pro dostatečné spojení vysoce porézního cihelného recyklátu. U 15% podílu a vyšších podílů bylo dosaženo pevností, se kterými lze o použití těchto materiálů jako pálicích pomůcek pro výpal cihel uvažovat.

Tab. 8: složení testovaných směsí pro měření vlivu přídavku AC

složka	Vzorek							
	101A	101B	101C	101D	101E	101F	101G	101H
CR [g]	970	950	900	850	800	750	700	500
AC [g]	30	50	100	150	200	250	300	500
AC (hm. %)	3	5	10	15	20	25	30	50
W/S	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24



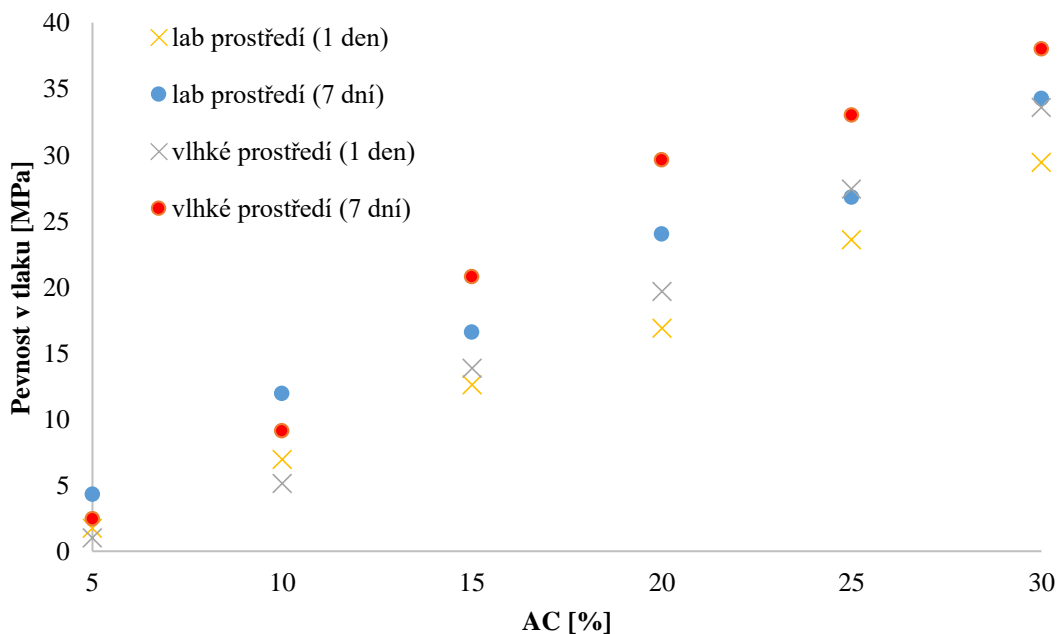
Obr. 28: graf závislosti pevnost v tlaku na podílu AC

4.4 Vliv uložení na vlastnosti pálicích pomůcek na bázi cihelného recyklátu

Vzorky připravené v kapitole 4.3, které byly po celou dobu uloženy ve vlhkém prostředí, byly srovnány s vzorky o stejném složení (tab. 8), které byly volně uloženy v laboratorním prostředí. Bylo provedeno srovnání pevností obou skupin vzorků, které je možné vidět na obr. 29.

Z naměřených dat vyplývá, že u vzorků s obsahem AC nad 15 % má uložení ve vlhkém prostředí pozitivní efekt na výsledné pevnosti materiálu (hlinitanové cementy pro vytvrzení vyžadují dodatečný přístup vlhkosti pro vytvrzení [5]). Následně může AC využít k hydratačnímu procesu i s vlhkost obsaženou v cihelném recyklátu. Z toho důvodu lze uvažovat o navýšení pevností i v souvislosti s prorůstáním hydratačních produktů do pórů cihelného recyklátu.

U vzorků s přídatkem AC menším než 15 % předpokládáme, že toto množství cementu je nedostatečné pro obalení zrn cihelného recyklátu. Tím lze vysvětlit velmi nízké pevnosti v tlaku, jež byly naměřeny.



Obr. 29: srovnání pevností různých způsobů uložení

Celkově lze říci, že vlhké uložení přispívá k výsledným pevnostem.

4.5 Vliv plastifikátoru na vlastnosti pálicích pomůcek na bázi cihelného recyklátu

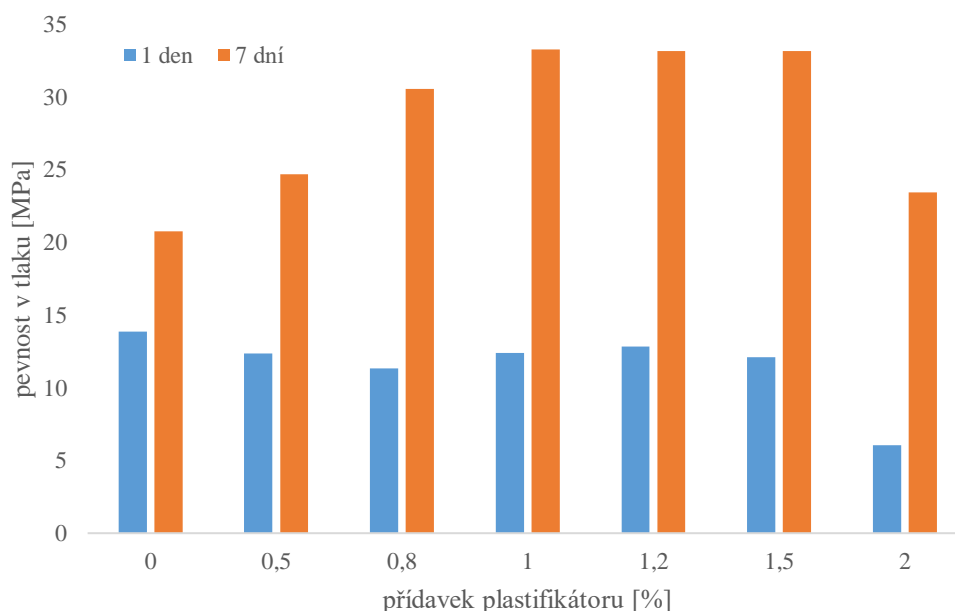
Na základě experimentálních dat získaných při měření v kapitolách 4.3 a 4.4 byla pro měření vlivu plastifikátoru zvolena směs s 15% obsahem AC (101D). K této směsi byl přidáván plastifikátor CHRYSOFLUID PRÉMIA 330 (na bázi mod. polykarboxylátů). Postupným přidáváním vody byl stanoven součinitel W/S pro různé procentuální přídavky super plastifikátoru. Složení jednotlivých směsí je uvedeno v tab. 9.

Tab. 9: složení testovaných směsí pro měření vlivu přídavku plastifikátoru

složka	vzorek					
	201A	201B	201C	201D	201E	201F
CR [g]	850	850	850	850	850	850
AC [g]	150	150	150	150	150	150
SP PRÉMIA 330 [ml]	5	8	10	12	15	20
SP PRÉMIA 330 [hm. %]	0,5	0,8	1,0	1,2	1,5	2,0
W/S	0,22	0,21	0,19	0,17	0,19	0,20

Z naměřených pevností (uvedených v obr. 30) vykazovaly směsi s jakýmkoliv přídavkem plastifikátoru pevnosti nižší než referenční vzorek bez přítomnosti plastifikátoru. Na rozdíl od toho u týden zrajících vzorků je možné sledovat stoupající tendenci se zvyšujícím se přídavkem přípravku plastifikátoru až do přídavku 1,5 % na celkovou hmotnost směsi. U 2% přídavku následoval značný pokles pevnosti. Nejvyšší pevnosti vykazovala směs s 1% přídavkem plastifikátoru (201C) a to až o víc než 60 % pevnosti referenčního vzorku.

Směsi s obsahem SP mají po jednom dni zrání ve vlhkém uložení pevnosti mírně nižší, směs s obsahem 2% SP pak zhruba poloviční; to je způsobeno retardačním efektem SP na AC. Po sedmi dnech je již situace jiná a všechny připravené směsi s obsahem SP dosáhly vyšších pevností než směs bez SP.



Obr. 30: graf závislosti pevnosti v tlaku na množství plastifikátoru CHYROFLUID PRÉMIE 330

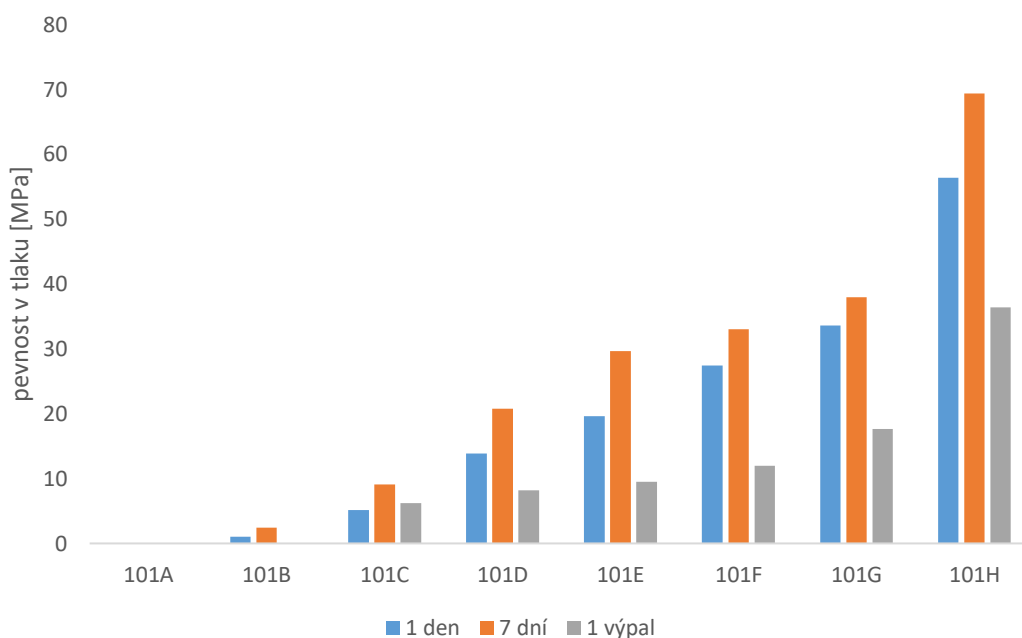
4.6 Vliv výpalu na vlastnosti pálicích pomůcek na bázi cihelného recyklátu

Všechny směsi, které byly v rámci experimentů připraveny, byly podrobeny testu v peci. Při vypalovacím programu byla použita náběhová teplota (ramp) 5 °C/min, dosažená max. teplota byla 1 000 °C a výdrž při této teplotě 60 min. Následně byly vzorky chlazeny rychlostí 10 °C/min na teplotu 300 °C a následně volně chladly až na laboratorní teplotu v uzavřené peci. Na níže uvedených grafech je možné vidět srovnání pevností před a po výpalu.

Vzorky řady 101 (tab. 10) s 3% a 5% přídatkem AC nebylo možné po výpalu změřit, jelikož se rozpadly. Ostatní vzorky zrající ve vlhku vykazovaly po termickém namáhání pokles pevností v rozmezí 50–67 %. Nejvyšších pevností dosáhla směs s 50% přídatkem AC.

Tab. 10: složení testovaných směsí pro měření vlivu přídatku AC

složka	Vzorek							
	101A	101B	101C	101D	101E	101F	101G	101H
CR [g]	970	950	900	850	800	750	700	500
AC [g]	30	50	100	150	200	250	300	500
AC (hm. %)	3	5	10	15	20	25	30	50
W/S	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24

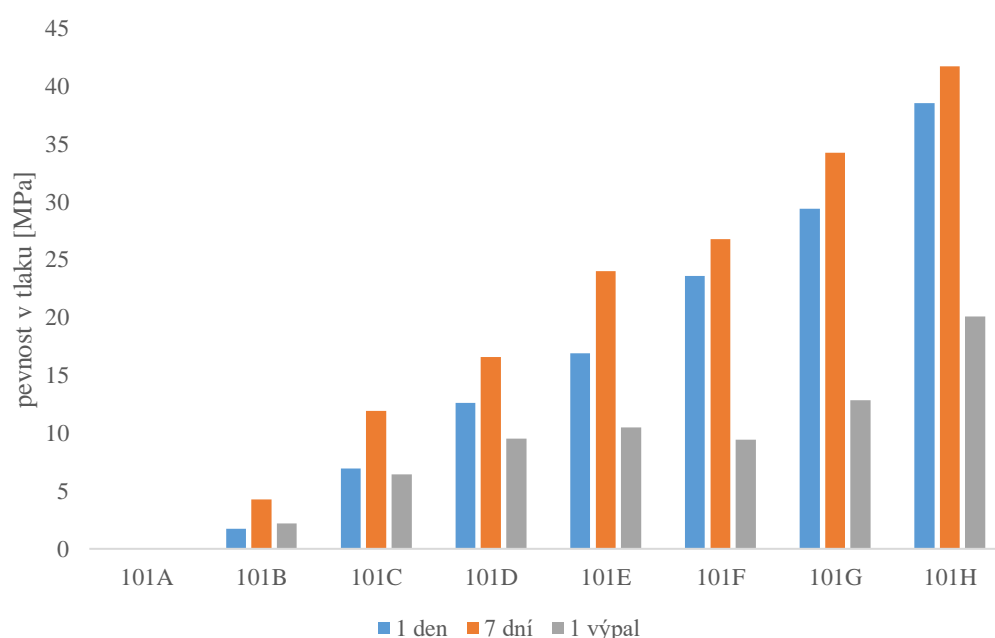


Obr. 31: graf závislosti pevnosti v tlaku na složení a výpalu směsí uložených ve vlhkém prostředí

U vzorků řady 101 uložených v laboratorním prostředí (tab. 11, obr. 32) byly naměřeny výrazně nižší hodnoty pevností oproti vzorkům stejného složení zrajícím ve vlhkém prostředí. Nejnižší pokles byl pozorován u vzorků s 5–15% přídavkem AC (pokles přibližně 45 %). Nejvyšší pevnost vykazovala směs s 50% přídavkem AC.

Tab. 11: složení testovaných směsí pro měření vlivu přídavku AC

složka	Vzorek							
	101A	101B	101C	101D	101E	101F	101G	101H
CR [g]	970	950	900	850	800	750	700	500
AC [g]	30	50	100	150	200	250	300	500
AC (hm. %)	3	5	10	15	20	25	30	50
W/S	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24

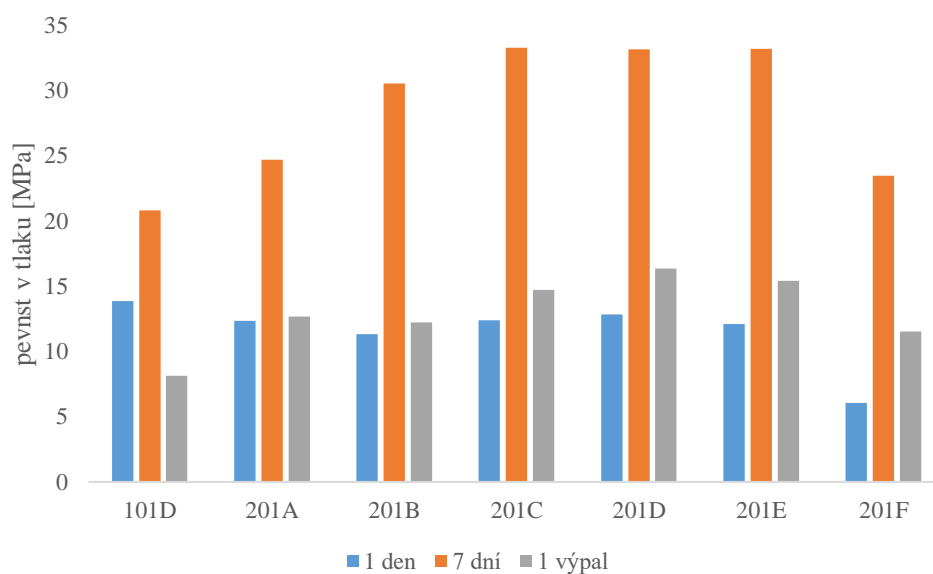


Obr. 32: graf závislosti pevnosti v tlaku na složení a výpalu směsí uložených v laboratorním prostředí

U vzorků s přidavkem plastifikačního činidla (obr. 33) je možné pozorovat u všech vzorků pokles v rozmezí 50–60 % po výpalu oproti 7denním pevnostem. Nejvyšší pevnosti dosáhl po jednom výpalu vzorek s 1,2% přidavkem plastifikátoru (201D) a to 16,4 MPa, což je ve srovnání s referenčním vzorkem (101D) bez přidavku plastifikátoru téměř dvojnásobek. Naměřené hodnoty naznačují, že snížení závěsové vody vykazuje zásadní vliv na žárovzdornost materiálu.

Tab. 12: složení testovaných směsí pro měření vlivu přidavku plastifikátoru

složka	vzorek						
	101D	201A	201B	201C	201D	201E	201F
CR [g]	850	850	850	850	850	850	850
AC [g]	150	150	150	150	150	150	150
SP PRÉMIA 330 [ml]	0	5	8	10	12	15	20
SP PRÉMIA 330 [hm %]	0	0,5	0,8	1,0	1,2	1,5	2,0
W/S	0,24	0,22	0,21	0,19	0,17	0,19	0,20



Obr. 33: graf závislosti pevnosti v tlaku na složení a výpalu směsí s přítomností plastifikátoru CHF P330

4.7 Testy opakovaného výpalu na vlastnosti pálicích pomůcek na bázi cihelného recyklátu

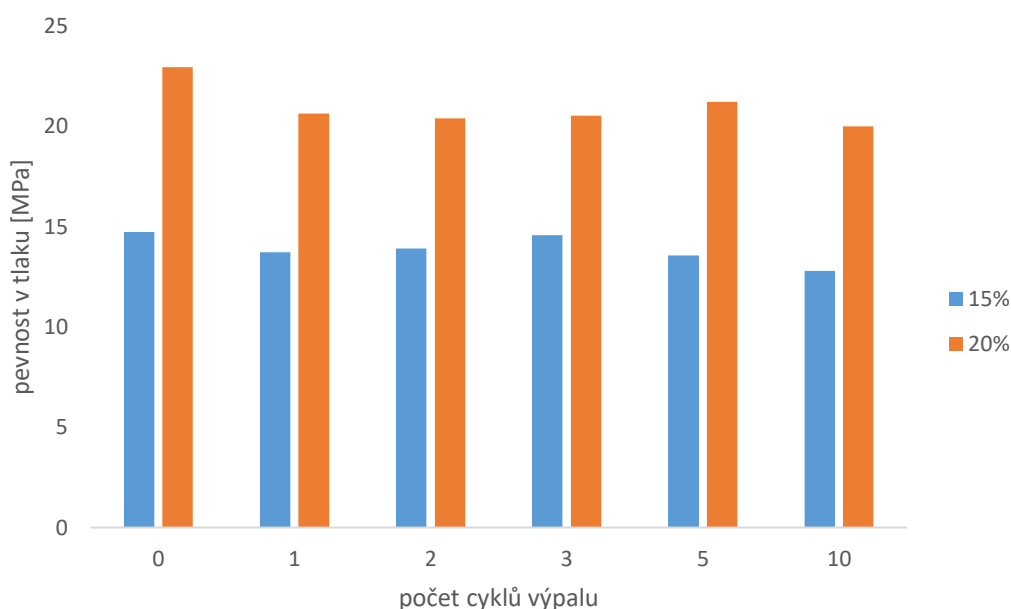
Tyto testy byly prováděny jako modelové a s ohledem na skutečnost, že pálicí pomůcky se používají v teplotních cyklech opakovaně (výpaly v tunelové peci).

Na základě prozkoumání vlivu přídavku AC k CR, přídavku plastifikačního činidla, způsobu uložení a výpalu testovacího tělesa byly zvoleny dvě směsi (tab. 13), které byly po odformování vypáleny a dále podrobeny celkově 10 cyklům výpalu.

Data ukazují, že pokud dojde k výpalu materiálu okamžitě po odformování po 24 hodinách je pokles po 1. výpalu výrazně menší než u starších vzorků měřených v kapitole 4.6. Měření dále ukazuje, že opakovaným výpalem (10 cyklů) si vzorky svou mechanickou odolnost stále drží, či dokonce dochází k drobnému dodatečnému nárůstu pevnosti v tlaku. Vzorky s 20% příměsí AC vykazují pevnost v tlaku okolo 20 MPa, vzorky s 15% přídavkem AC přibližně 14 MPa po 10 vypalovacích cyklech, viz obr. 34.

Tab. 13: složení směsi pro měření vlivu cyklického tepelného namáhání

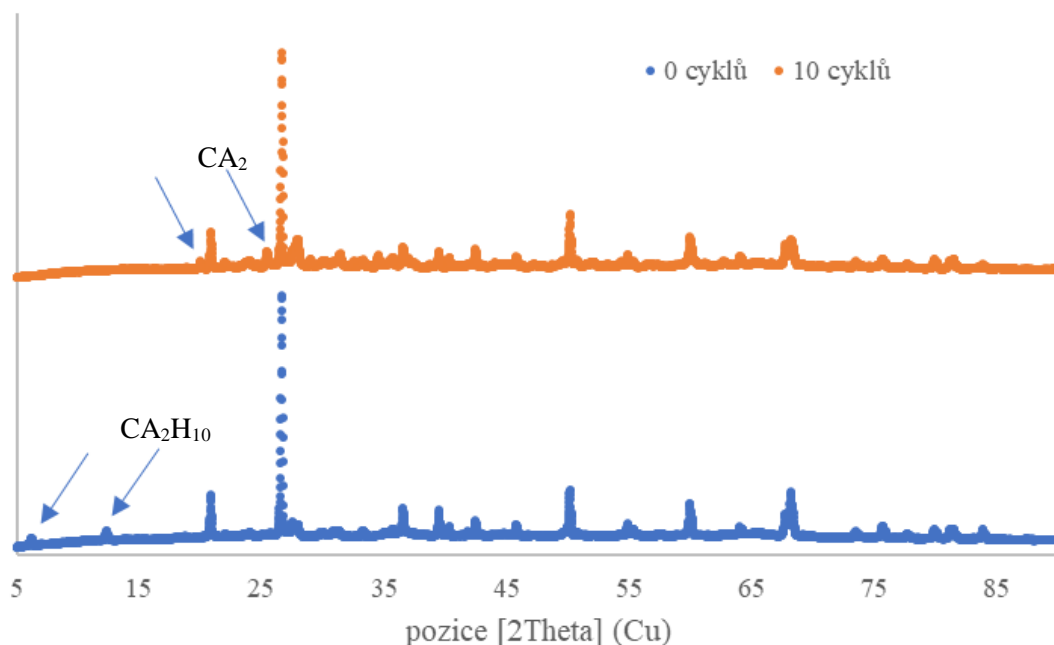
složka	vzorek	
	301A	301B
CR [g]	850	800
AC [g]	150	200
PRÉMIA 330 [ml]	10	10
W/S	0,195	0,185



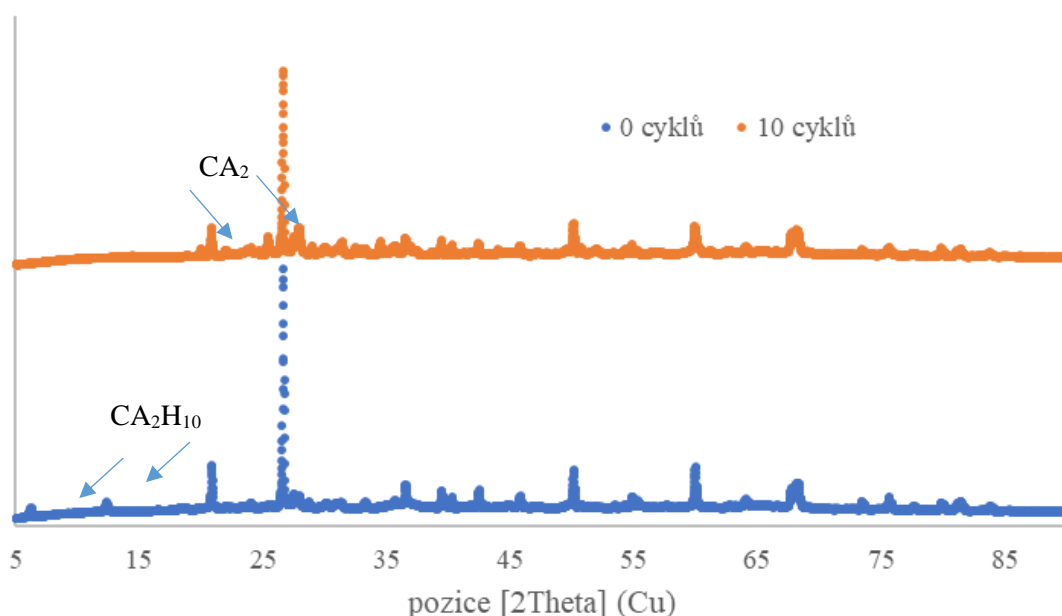
Obr. 34: graf závislosti pevnosti v tlaku na počtu vypalovacích cyklů

Jak vzorky připravených směsí před tepelným namáháním, tak vzorky, které byly vystaveny 10 cyklům výpalu v peci byly podrobeny XRD analýze.

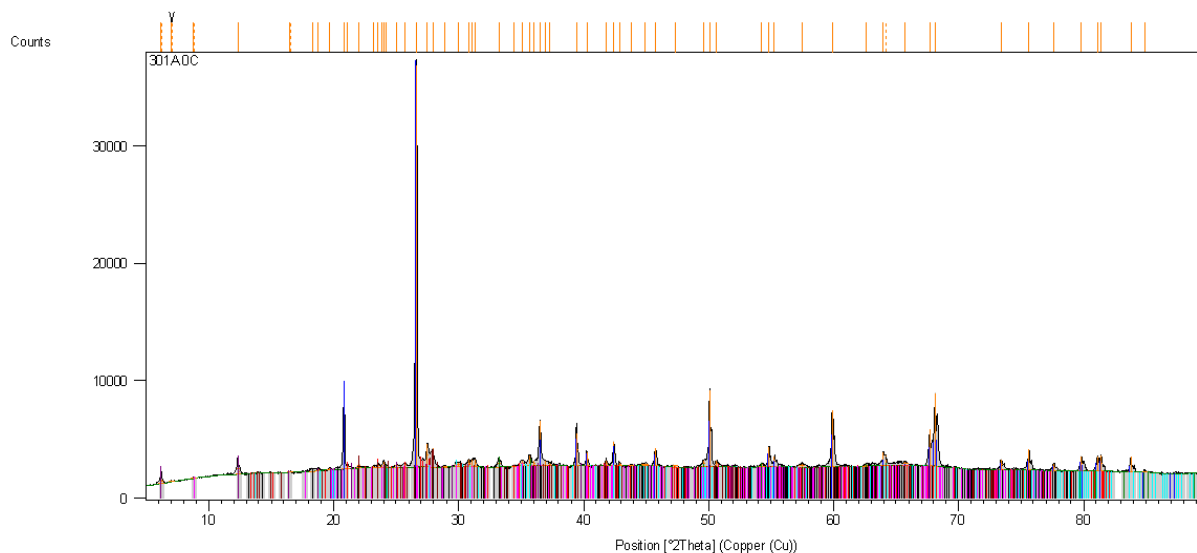
Srovnáním výsledků této analýzy (obr. 35a obr. 36) bylo zjištěno, že působením teploty do 1 000 °C došlo k vymizení fáze hexagonálního kalcium–aluminát dekahydrátu (CA_2H_{10}), který je přítomný v materiálu, jenž výpalu nebyl podroben. Naopak u tepelně namáhaného vzorku je možné nově z důvodu ztráty krystalicky vázané vody identifikovat fázi monoklinického minerálu grossitu (CA_2). Fázové složení materiálu před termickým namáháním a po něm zůstává jinak téměř stejné. Stejné závěry byly zjištěny u vzorku s 15% i s 20% přídatkem AC. Výsledky jednotlivých analýz jsou uvedeny na obr. 37 a obr. 38.



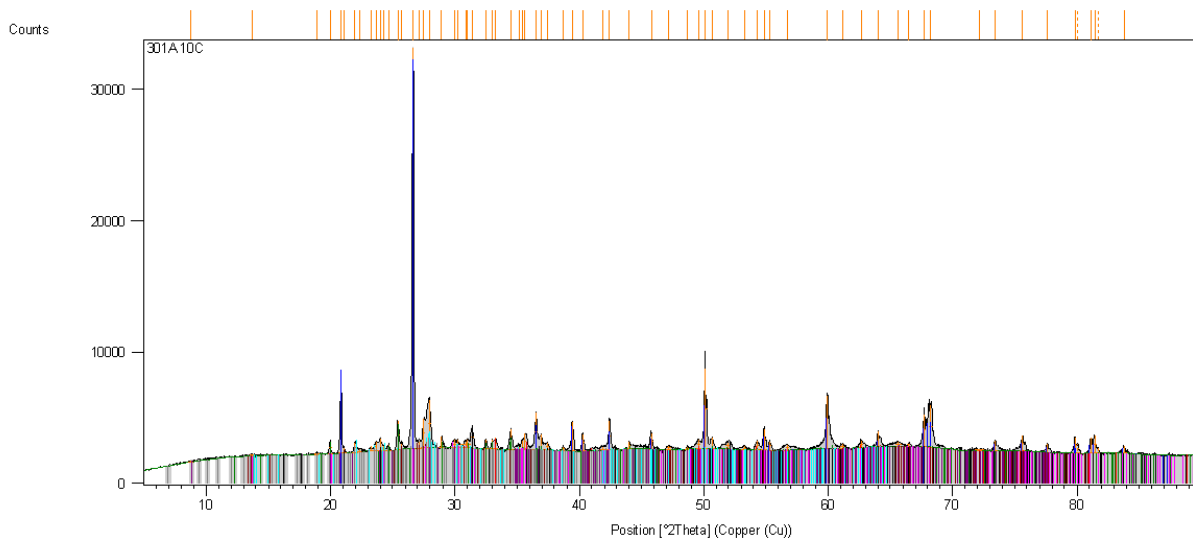
Obr. 35: srovnání výsledků XRD analýzy vzorků 301A před a po vystavení termickému namáhání



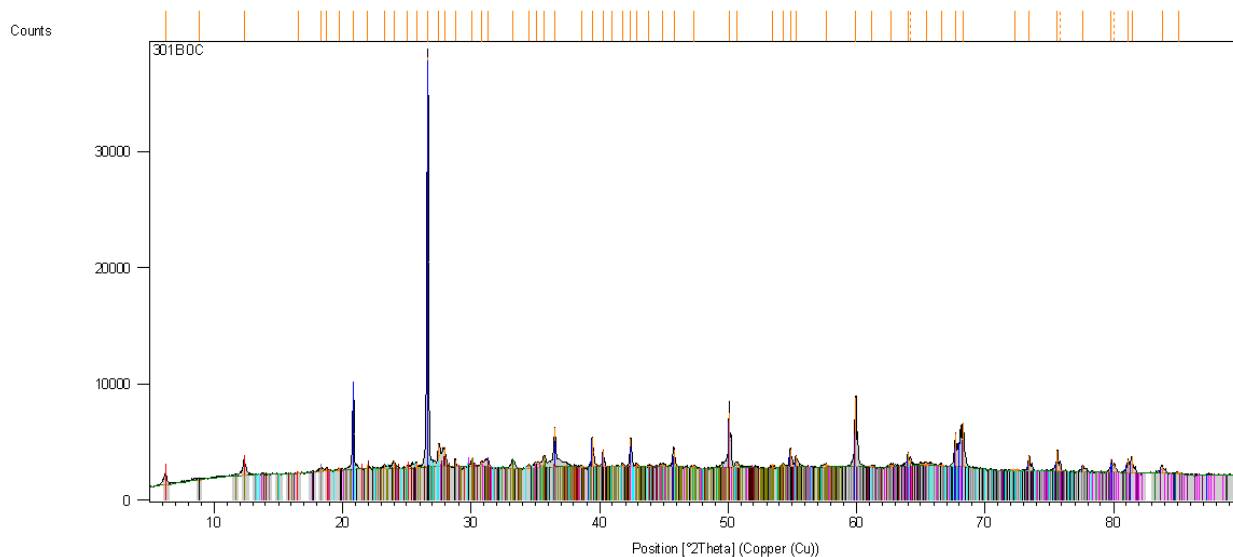
Obr. 36: srovnání výsledků XRD analýzy vzorků 301B před a po termickém namáhání



Obr. 37: výsledek XRD analýzy směsi 301A před výpalem

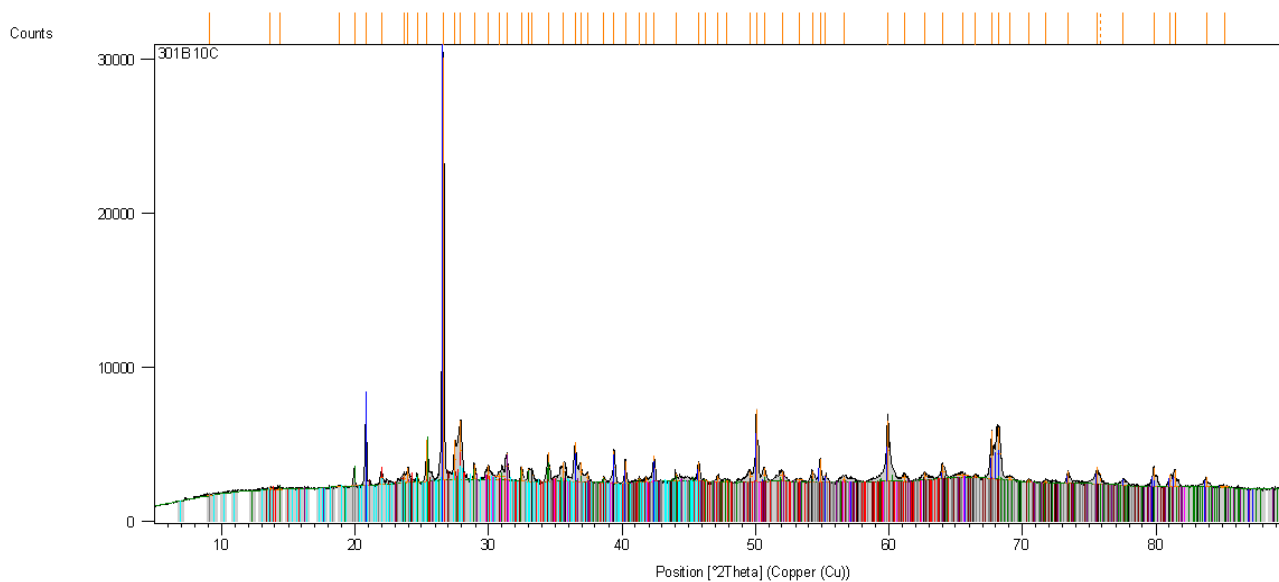


Obr. 38: výsledek XRD analýzy směsi 301A po 10 cyklech tepelného namáhání



Peak List
Si O2; Silicon Oxide; Quartz; SQ: 0 [%]; Hexagonal; P3121
Fe2 O3; Iron Oxide; Hematite; syn; SQ: 0 [%]; Rhombohedral; R-3c
Ca2 Al2 O4 H2 O; Calcium Aluminum Oxide Hydrate; Caldecaydrite [NR]; SQ: 0 [%]; Hexagonal; P-6
Na (Al Si3 O8); Sodium Aluminum Silicate; Albite; SQ: 0 [%]; Anorthic; C-1
K Al Si3 O8; Potassium Aluminum Silicate; Orthoclase; SQ: 0 [%]; Monoclinic; C2/m
(Ca Mg0.74 Fe0.25) Si2 O6; Calcium Magnesium Iron Silicate; Augite; SQ: 0 [%]; Monoclinic; C2/c
Ca2 (Mg0.5 Al0.5) (Si1.5 Al0.5 O7); Calcium Magnesium Aluminum Silicate; Akermanite-gehlenite; syn; SQ: 0 [%]; Tetragonal; P-421m
KAl2 (Si3 Al) O10 (O H)2; Potassium Aluminum Silicate Hydrate; Muscovite 2T [MRG#]; SQ: 0 [%]; Monoclinic; C2/c
Al (O H)3; Aluminum Hydroxide; Gibbsite; SQ: 0 [%]; Monoclinic; P21/n
Ca Al2 O4; Calcium Aluminum Oxide; SQ: 0 [%]; Monoclinic; P21/n

Obr. 39: výsledky XRD analýzy vzorku 301B před výpalem



Peak List
Si O2; Silicon Oxide; Quartz; SQ: 49 [%]; Hexagonal; P3121
Ca Al4 O7; Calcium Aluminum Oxide; Grossite; syn; SQ: 14 [%]; Monoclinic; C2/c
(Na0.98 Ca0.02) (Al1.02 Si2.98 O8); Sodium Calcium Aluminum Silicate; Albite; SQ: 14 [%]; Anorthic; C-1
K Si3 Al O8; Potassium Aluminum Silicate; Orthoclase; SQ: 4 [%]; Monoclinic; C2/m
Ca (Al2 Si2 O8); Calcium Aluminum Silicate; Anorthite; SQ: 9 [%]; Anorthic; P-1
Ca (Mg , Fe) Si2 O6; Calcium Iron Magnesium Silicate; Augite; SQ: 2 [%]; Monoclinic; C2/c
Ca2 (Mg0.5 Al0.5) (Si1.5 Al0.5 O7); Calcium Magnesium Aluminum Silicate; Akermanite-gehlenite; syn; SQ: 4 [%]; Tetragonal; P-421m
Fe2 O3; Iron Oxide; Hematite; syn; SQ: 2 [%]; Rhombohedral; R-3c
KAl2 (Al Si3 O10) (O H)2; Potassium Aluminum Silicate Hydrate; Muscovite 2T [MRG#]; SQ: 4 [%]; Monoclinic; C2/c

Obr. 40: výsledek XRD analýzy vzorku 301B po termickém namáhání

5 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá možností využití cihelného recyklátu jako suroviny pro výrobu pálicích pomůcek pro použití v cihlářské peci během výpalu cihel. Experimenty byly provedeny s cihelným recyklátem z cihelny v Dolním Bukovsku. Jako pojivový materiál byl pro své žárovzdorné vlastnosti zvolen hlinitanový cement, konkrétně Secar 71. Jako možné plastifikační činidlo byl testován superplastifikátor CHRYSOFLUID PRÉMIA 330 na bázi modifikovaných polykarboxylátů. Použitý cihelný recyklát obsahoval cca 50 % částic menších, než 0,315 mm, ostatní částice byly až do velikosti 2 mm. Hlinitanový cement byl standardním komerčním produktem s D_{50} okolo 8 μm .

Měřením pevnosti v tlaku směsí s různým podílem hlinitanového cementu bylo zjištěno, že se vzrůstajícím množstvím přidaného hlinitanového cementu vzrůstají i pevnosti připravených testovacích tělísek. Dále bylo zjištěno, že uložení připravených vzorků ve vlhkém prostředí výrazně přispívá k růstu pevností. Při experimentech byl testován rovněž vliv přídavku superplastifikátoru na bázi polykarboxylátů. Testovány byly přídavky plastifikátoru v rozmezí 0,5–2,0 %, vztaženo na celkovou hmotnost cementu a cihelného recyklátu. Experimentálně bylo ověřeno, že optimální přídavek superplastifikátoru je cca 1 %. Přídavkem superplastifikátoru se docílí snížení vodního součinitele a navýšení pevností. Nutno však konstatovat, že vlivem tepelného zatížení se mohou pevnosti po tepelném zatížení výrazně lišit od pevností před tímto procesem. Přídavkem plastifikátoru bylo dosaženo zvýšení pevností až o desítky MPa.

Z prostorových důvodů a proveditelnosti v reálném prostředí výrobního závodu, bylo rozhodnuto o zkrácené době zrání. Ta byla stanovena na 7 dní. Po uplynutí této doby byly provedeny poslední testy pevností a následně byly se vzorky započaty experimenty s tepelným zatěžováním.

Bylo zjištěno, že vystavení připravených vzorků po 7 dnech zrání teplotě 1 000 °C na dobu 60 minut, vedlo ke snížení pevností v tlaku v průměru o 50 %. Nutno je však uvést, že směsi, které obsahovaly plastifikátor a byly výpalu podrobeny do 24 hodin od zamísení, vykazovaly pokles pevností po výpalu o méně než 20 %.

Experimentálně bylo zjištěno, že směsi ve složení 20 hm. % hlinitanového cementu a 80 hm. % hmot cihelného recyklátu s přídavkem 1 % plastifikátoru vykazovaly po 10 cyklech tepelného zatížení pevnosti okolo 20 MPa, což lze označit za dobrý výsledek. Dalším zjištěním, jež je podloženo experimentem je skutečnost, že po prvním teplotním zatížení, sice poklesly pevnosti výrazně, a to až o 50 %, ale při dalších cyklech teplotního zatěžování se již pevnosti téměř neměnily. V praxi to znamená, že prvním výpalem lze dosáhnout konečných pevností, které jsou po dalších cyklech tepelného zatížení stále.

Celkově lze říci, že cihelný recyklát by bylo možné použít k výrobě pálicích pomůcek pro cihlářský průmysl v kombinaci s aluminátovým cementem jako pojivem. Pro lepší zpracovatelnost a následné vyšší pevnosti je vhodný přídavek plastifikátoru karboxylátového typu. Do budoucna doporučuji v tomto výzkumu pokračovat, například v testování vhodné výztuže či přídavku větších částic do těchto směsí s cílem zvýšení mechanických vlastností.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] HANYKÝŘ, Vladimír a Jiří HAVRDA. *Speciální technologie keramiky I. 2.* přepr.vyd. Praha: VŠCHT, 1991. ISBN 80-708-0135-2.
- [2] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů.* Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-708-0568-4.
- [3] HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDÖRFER. *Technologie keramiky.* Vyd. 2., V Silikátovém svazu 1. Praha: Silikátový svaz, 2008. ISBN 978-80-86821-48-1.
- [4] PYTLÍK, Petr. *Cihlářství.* Brno: CERM, 1995. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-0612-.
- [5] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů.* Druhé. Praha: ANTL/ALFA, 1988.
- [6] KAOLINITE GROUP. In: *USGS Publications Warehouse* [online]. USA: U.S. Department of the Interior, 2019 [cit. 2019-04-14]. Dostupné z: <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/kaogr.htm>
- [7] SMECTITE GROUP. In: *USGS Publications Warehouse* [online]. USA: U.S. Department of the Interior, 2019 [cit. 2019-04-14]. Dostupné z: <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/smc.htm>
- [8] ILLITE GROUP. In: *USGS Publications Warehouse* [online]. USA: U.S. Department of the Interior, 2019 [cit. 2019-04-14]. Dostupné z: <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/illite.htm>
- [9] SVOBODA, Luboš, Zdenka BAŽANTOVÁ, Milan MYŠKA, Jaroslav NOVÁK, Zdeněk TOBOLKA, Roman VÁVRA, Alena VIMMROVÁ a Jaroslav VÝBORNÝ. *Stavební hmoty.* 3. Praha: Luboš Svoboda, 2013, 950 s. ISBN 978-80-260-4972-2. Dostupné také z: <http://people.fsv.cvut.cz/~svobodah/sh/>
- [10] ČSN 72 1564. *Cihlářské zeminy. Společná ustanovení.* 1. Praha: ÚNMZ, 1986.
- [11] Jak se vyrábějí pálené cihly HELUZ. *Vše pro Váš dům* [online]. b.r. [cit. 2019-04-19]. Dostupné z: <https://www.vseprovasdum.cz/jak-se-vyrabeji-palene-cihly-heluz.html>
- [12] VIDEO: JAK SE VYRÁBÍ NAŠE CIHLY?. In: *Heluz* [online]. HELUZ cihlářský průmysl v.o.s., b.r. [cit. 2019-04-19]. Dostupné z: <https://www.heluz.cz/cs/video-jak-se-vyrabi-nase-cihly>
- [13] O, Akinshipe a Kornelius G. Chemical and Thermodynamic Processes in Clay Brick Firing Technologies and Associated Atmospheric Emissions Metrics-A Review. *Journal of Pollution Effects & Control* [online]. 2017, **05**(02), 1-12 [cit. 2019-04-16]. DOI: 10.4172/2375-4397.1000190. ISSN 23754397. Dostupné z: <https://www.omicsonline.org/open-access/chemical-and-thermodynamic-processes-in-clay-brick-firingtechnologies-and-associated-atmospheric-emissions-metricsa->

review-2375-4397-1000190.php?aid=90459

- [14] MANGL, Ondřej. Přejchody mezi nejběžnějšími krystalickými modifikacemi SiO₂: Vlastní dílo. In: *Wikipedia* [online]. 2011 [cit. 2019-04-21]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_k%C5%99emi%C4%8Dit%C3%BD#/media/File:Krystalov%C3%A9_modifikace_SiO2.png
- [15] ČSN EN 722634. *Specifikace zdicích prvků: Část 1: Pálené zdicí prvky*. 1. Praha: ÚNMZ, 2013.
- [16] NAVRÁTILOVÁ, Eva a Pavla ROVNANÍKOVÁ. Pozzolanic properties of brick powders and their effect on the properties of modified lime mortars. *Construction and Building Materials* [online]. 2016, **120**, 530-539 [cit. 2019-04-19]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.05.062. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061816307875>
- [17] Cihelný recyklát. *Cihlový recyklát* [online]. Brno: RECYKLACE - PROCHÁZKA s.r.o., 2012-2016 [cit. 2019-04-19]. Dostupné z: http://cihlovyrecyklat.cz/cihelny_recyklat.html
- [18] Základní druhy recyklátů a možnosti jejich využití + jakostní normy. *Betonserver* [online]. Praha: betonserver.cz, 2011 [cit. 2019-04-19]. Dostupné z: <https://www.betonserver.cz/aktuality/zakladni-druhy-recyklatu-a-moznosti-jejich-vyuziti-jakostni-normy>
- [19] ČSN EN 1097-2. *Zkoušení mechanických a fyzikálních vlastností kameniva: Část 2: Metody pro stanovení odolnosti proti drčení*. 2010.
- [20] Zkoušení mechanických a fyzikálních vlastností kameniva: Část 2: Metody pro stanovení odolnosti proti drčení metodou otlukového bubnu – Los Angeles. In: *Fakulta stavební Vysoká škola báňská* [online]. b.r. [cit. 2019-04-21]. Dostupné z: <http://fast10.vsb.cz/206/Laborator/Downloads/Stav/Cviceni/Cvi9/odolnostprotidrceni.pdf>
- [21] WONG, Chee, Kim MO, Soon YAP, U. ALENGARAM a Tung-Chai LING. Potential use of brick waste as alternate concrete-making materials: A review. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2018, **195**, 226-239 [cit. 2019-04-19]. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.05.193. ISSN 09596526. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652618315397>
- [22] ŠMERDOVÁ, Ludmila. *Vápenné malty modifikované jemně mletým cihelným střepem*. Brno, 2013. DP. Fakulta stavební Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Pavla Rovnaníková.
- [23] BRÎNDUȘ-SIMUȚ, J, M VYŠVAŘIL, P BAYER, M KEPPERT a P ROVNANÍKOVÁ. Effect of particle size of waste brick powder on the properties of alkaline activated materials. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2018, **379** [cit. 2019-04-19]. DOI: 10.1088/1757-899X/379/1/012019. ISSN 1757-8981. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1757-899X/379/i=1/a=012019?key=crossref.8b08b46f768dc067279ad691f8a194a5>
- [24] TINUX, Vlastní. Segerovy jehlánky. In: *Wikipedia* [online]. b.r. [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1163404>

- [25] ČSN 72 6035. *Žárovzdorné materiály: Keramické žároměrky*. 1. Praha: ÚNMZ, 1082.
- [26] ČSN EN ISO 72 6036. *Žárovzdorné výrobky - Stanovení únosnosti v žáru: Diferenční metoda při stoupající teplotě*. 1. Praha: ÚNMZ, 2009.
- [27] ČSN EN 993-8. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné: Část 8: Stanovení únosnosti v žáru*. 1. Praha: ÚNMZ, 1998.
- [28] ŠKVÁRA, František. *Technologie anorganických pojiv II: užití maltovin : korozie cementu*. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 80-708-0225-1.
- [29] POPOVICS, Sandor. *Concrete Materials - Properties, Specifications and Testing (2nd Edition)*. William Andrew Publishing/Noyes, b.r. ISBN 978-0-8155-1308-7. Dostupné také z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpCMPSTE02/concrete-materials-properties/concrete-materials-properties>
- [30] PARR, Chris. *Technical Paper CALCIUM ALUMINATE CEMENT – WHAT HAPPENS WHEN THINGS GO WRONG ?*. 2019, **33**. Dostupné také z: https://www.researchgate.net/publication/266295825_Technical_Paper_CALCIUM_ALUMINATE_CEMENT_-_WHAT_HAPPENS_WHEN_THINGS_GO_WRONG?enrichId=rgreq-91578e444c5e7e7df30c4657ba5fdd2e-XXX&enrichSource=Y292ZXJQYWdlOzI2NjI5NTgyNTtBUzoyNDA1Njg1NDI0MjkxODIAMTQzNDM2NzQxODk4OA%3D%3D&el=1_x_2&_esc=publicationCoverPdf
- [31] ADÁMEK, Jiří, Jan KOUKAL a Bohumil NOVOTNÝ. *Stavební materiály*. Brno: CERM, 1997. Učební texty vysokých škol. ISBN isbn80-214-0631-3.
- [32] BLAZEK, Robert. Blast furnace diagram. In: *Wikipedia* [online]. b.r. [cit. 2019-04-21]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Blast_furnace#/media/File:VysokaPec.jpg
- [33] Laser Diffraction. *Particle Size Analysis and Particle Shape Analysis by Sympatec* [online]. 2016 [cit. 2017-05-04]. Dostupné z: <http://www.sympatec.com/EN/LaserDiffraction/LaserDiffraction.html>
- [34] Laserový analyzátor velikosti částic. In: *Centrum materiálového výzkumu* [online]. Brno, 2011 [cit. 2017-05-04]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-anorganicky-pojiv/laserovy-analyzator-velikosti-castic/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>
- [35] Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích. *ChemPoint* [online]. Brno, 2011 [cit. 2017-05-14]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovych-vzorcich>
- [36] Muflová laboratorní pec LMH s výhřevem do 1200 °C. In: *LAC, ART OF HEATING* [online]. LAC s.r.o., b.r. [cit. 2019-05-01]. Dostupné z: <https://www.lac.cz/cs/pece-a-susarny/muflova-laboratorni-pec-lmh>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AC – hlinitanový cement

apod. – a podobně

atd. – a tak dále

cca – cirká

CR – cihelný recyklát

hm. – hmotnostní

min – minuta

min. – minimálně

např. – například

obr. – obrázek

PC – portlandský cement

resp. – respektive

řec. – řecký

tab. – tabulka

tzv. – takzvaný

PŘÍLOHY

Seznam příloh:

1. Obr. 41: složení testovaných cihelných recyklátů užitých při výzkumu pucolánové aktivity.

[%]	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	TiO ₂
FL	15.61	13.79	3.52	2.81	2.07	0.03	0.38	0.15	58.50	2.04	0.46
OL	15.25	15.10	3.26	2.84	1.87	0.03	0.38	0.18	58.12	2.00	0.41
P15L	15.14	14.10	3.22	2.82	2.22	0.04	0.39	0.17	58.34	2.02	0.49
FH	15.19	10.15	4.81	3.07	4.28	0.05	1.39	0.16	59.12	1.33	0.40
OH	15.24	10.57	4.63	3.08	4.32	0.05	1.42	0.16	58.13	1.42	0.39
P15H	15.10	10.24	4.61	3.06	4.28	0.05	1.44	0.16	58.87	1.23	0.40

Obr. 42: složení testovaných cihelných recyklátů užitých při výzkumu pucolánové aktivity [16]