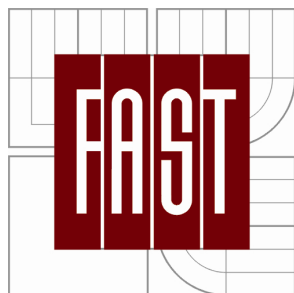




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A
DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND
COMPONENTS

VÝVOJ ANORTITIVÉ KERAMIKY

DEVELOPMENT OF ANORTHITE CERAMICS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. BORIS TOMAN

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. RADOMÍR SOKOLÁŘ, Ph.D.

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Diplomant	Bc. BORIS TOMAN
Název	Vývoj anortitové keramiky
Vedoucí diplomové práce	doc. Ing. Radomír Sokolář, Ph.D.
Datum zadání diplomové práce	31. 3. 2012
Datum odevzdání diplomové práce	11. 1. 2013

V Brně dne 31. 3. 2012

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

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

Podklady a literatura

[1] Hanykýř, V.; Kutzendörfer, J. TECHNOLOGIE KERAMIKY, 1. vydání, Silikátový svaz: Praha, 2008.

[2] Traoré, K; Kabré, T. S. Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix. *Ceramics International*, Volume 29, Issue 4, 2003, Pages 377-383.

[3] Kurama, S.; Ozel, E. The influence of different CaO source in the production of anorthite ceramics. *Ceramics International*, Volume 35, Issue 2, March 2009, Pages 827-830

[4] Mergen, A.; Aslano, Z. Low-temperature fabrication of anorthite ceramics from kaolinite and calcium carbonate with boron oxide addition. *Ceramics International*, Volume 29, Issue 6, 2003, Pages 667-670

Zásady pro vypracování

Výpal vápenatých keramických surovinových směsí s sebou přináší vznik nových fází, především vápenatého živce - anortitu s teplotou tavení 1550 °C. Cílem diplomové práce je navrhnout složení surovinové směsi pro výrobu anortitové keramiky s následujícími předpoklady:

- posouzení možnosti využití kostního popele a hlinitanového cementu pro přípravu anortitového střepe,
- porovnání mineralogického složení střepe (obsah anortitu) v závislosti na teplotě výpalu, obsahu a typu zdroje CaO v surovinové směsi a způsobu vytváření,
- porovnání fyzikálně-mechanických vlastností anortitové keramiky a tradiční porcelánové keramiky na bázi mullitu, křemene a skelné fáze.

Předepsané přílohy

.....

doc. Ing. Radomír Sokolář, Ph.D.

Vedoucí diplomové práce

Abstrakt

Při výpalu vápenatých keramických surovin se vytváří nová krystalická fáze anortit. Ten může významně vylepšit vlastnosti keramického střepe. Tato práce se zabývá možnostmi vývoje anortitové keramiky za použití neplastických surovin, zejména hlinitanových cementů v porovnání s klasickou keramikou na bázi mullitu.

Klíčová slova

Anortit, mullit, hlinitanový cement, neplastické suroviny, porcelán, kaolín, živce

Abstract

When firing calcium ceramic materials creates a new crystalline phase anorthite. It can significantly improve the properties of ceramic body. This work deals with the possibilities of development anorthite ceramics using non-plastic raw materials, particularly alumina cement compared with conventional ceramics based on mullite.

Keywords

Anorthite, mullite, calcium aluminate cement, non-plastic raw materials, porcelain, kaoline, feldspar

Bibliografická citace VŠKP

TOMAN, Boris. *Vývoj anortitové keramiky*. Brno, 2013. 96 s.

Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Radomír Sokolář, Ph.D.

Prohlášení:

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

V Brně dne

.....

podpis diplomanta

Rád bych poděkoval vedoucímu práce doc. Ing. Radomíru Sokolářovi Ph.D. za pomoc a rady při psaní diplomové práce.

1	Obsah	
2	Úvod.....	12
3	Cíl práce.....	12
4	Teoretická část.....	13
4.1	Tradiční porcelánová keramika na bázi mulitu	13
4.1.1	Měkký porcelán.....	13
4.1.2	Rozdělení měkkých porcelánů.....	14
4.1.2.1	Živcový porcelán	14
4.1.2.2	Fritový porcelán.....	14
4.1.2.3	Kostní porcelán	15
4.1.3	Tvrký porcelán.....	16
4.1.4	Výroba a vytváření.....	17
4.1.5	Výpal.....	18
4.2	Anortitová keramika	19
4.2.1	Živce	19
4.2.1.1	Alkalické živce.....	20
4.2.1.2	Skupina plagioklasu	20
4.2.1.3	Anortit.....	22
4.2.2	Vznik anortitu během výpalu.....	23
4.2.2.1	Vznik anortitu z křemene, vápence a kaolínu.....	23
4.2.2.2	Krystalizace anortitu z kostního popela.....	24
4.2.2.3	Vznik anortitu z neplastických pojiv.....	24
4.2.3	Výroba anortitové keramiky z neplastických surovin.....	26
4.2.4	Vznik anortitu za nízkých teplot	30
4.2.5	Výhody anortitové keramiky.....	32

5	Praktická část.....	33
5.1	Použité suroviny.....	33
5.1.1	Živce	33
5.1.2	Písek.....	35
5.1.3	Kaolín	36
5.1.4	Kostní popel.....	37
5.1.5	Hlinitanové cementy	38
5.1.5.1	Istra 40	38
5.1.5.2	Almatis C14M.....	40
5.1.6	Ztekucovadla	41
5.1.6.1	Hexametafosforečnan sodný.....	41
5.1.6.2	Sika ViscoCrete 1035 CZ.....	42
5.2	Metodika a pracovní postupy	42
5.2.1	Stanovení dávky ztekucovadla	42
5.2.2	Měření konzistence.....	44
5.2.2.1	Měření konzistence litých vzorků	44
5.2.2.2	Měření konzistence plastického těsta	45
5.2.3	Vytváření.....	45
5.2.3.1	Vytváření přípravných záměsí.....	45
5.2.3.2	Vytváření upravených záměsí	47
5.2.4	Sušení	48
5.2.5	Zkoušení výsušků	48
5.2.5.1	Objemové hmotnost	48
5.2.5.2	Pevnost v tahu za ohybu	48
5.2.6	Výpal.....	49

5.2.7	Zkoušky po výpalu	49
5.2.7.1	Nasákavost, zdánlivá pórovitost a objemová hmotnost.....	49
5.2.7.2	Pevnost v tahu za ohybu	50
5.2.8	RTG difrakční analýza	50
5.2.9	DKTA.....	50
5.3	Přípravné záměsi	51
5.3.1	Receptury	51
5.3.2	Konzistence	52
5.3.3	Vlastnosti výsušků	52
5.3.3.1	Objemová hmotnost	53
5.3.3.2	Pevnost v tahu za ohybu	56
5.3.4	Vlastnosti po výpalu.....	59
5.3.4.1	Objemová hmotnost	59
5.3.4.2	Nasákavost	63
5.3.4.3	Pórovitost	66
5.3.4.4	Pevnost v tahu za ohybu	70
5.3.4.5	Mineralogické složení pomocí RTG	75
5.3.4.6	DKTA.....	78
5.3.4.7	Srovnání barvy střepu	79
5.3.5	Shrnutí.....	80
5.4	Upravené záměsi	81
5.4.1	Receptury	81
5.4.2	Způsoby vytváření	82
5.4.3	Měření konzistencí.....	82
5.4.4	Vlastnosti výsušků	83

5.4.4.1	Objemová hmotnost	83
5.4.4.2	Pevnost v tahu za ohybu	84
5.4.5	Vlastnosti po výpalu	85
5.4.5.1	Objemová hmotnost	86
5.4.5.2	Nasákavost	87
5.4.5.3	Pórovitost zdánlivá	88
5.4.5.4	Pevnost v tahu za ohybu	89
5.4.5.5	Délkové změny sušením, pálením a celkové	91
5.4.5.6	Mineralogické složení pomocí RTG	92
5.4.6	Shrnutí	93
6	Závěr	94
7	Seznam použité literatury	95

2 Úvod

Porcelán a keramika na bázi mullitu jsou dobře známy a používány již celá staletí. Jsou vysoce ceněny pro své velmi dobré mechanické vlastnosti, ale také pro své estetické kvality.

Při výpalu vápenatých keramických surovin může vznikat anortit, anortitová slinutá keramika dosahuje velmi velkých pevností v tahu za ohybu vysoce přes $100 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ a nasákavosti pod 0,5%.

Anortitová keramika má velký potenciál všechny vlastnosti klasické keramiky na bázi mullitu dále vylepšit a má velkou šanci stát se moderní a velmi funkční náhradou porcelánu.

3 Cíl práce

Při výpalu vápenatých keramických surovin dochází ke vzniku nových krystalických fází, zejména anortitu.

Cílem této práce je posoudit možnosti složení surovinové směsi pro výrobu anortitové keramiky, určit možnosti použití neplastických surovin, zejména hlinitanových cementu, použití kostního popela jako zdroj CaO .

Dále se bude práce zabývat porovnáním fyzikálně-mechanických vlastností klasické porcelánové keramiky na bázi mullitu a anortitové keramiky.

4 Teoretická část

4.1 Tradiční porcelánová keramika na bázi mulitu

Jako porcelán označujeme keramický materiál se specifickými vlastnostmi. Jeho střep je transparentní, má téměř nulovou nasákavost, velmi vysokou mechanickou a také chemickou odolnost. Jeho vlastnosti jsou dlouhodobě velmi stabilní. [1]

Z mineralogického hlediska je střep porcelánu složen ze 45 až 60 % ze základní živcové skelné fáze, která pojí ostatní krystalické fáze. Mullit $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ představuje 15 až 30 % celkové hmotnosti a 10 až 20 % tvoří křemen SiO_2 , který může být někdy také přítomen ve formě cristobalitu. [1]

Porcelán dělíme na tvrdý a měkký podle teploty výpalu. Měkký porcelán se vypaluje na teplotu nižší než 1300 °C. Vypalovací teplota tvrdého porcelánu se zpravidla pohybuje okolo 1400 °C [1]

4.1.1 Měkký porcelán

U měkkého porcelánu je teplota výpalu nižší než u tvrdého porcelánu díky použití taviv s nízkou teplotou tání nebo změnou složení živcových taviv. Místo draselných živců lze použít živce směsné, například sodno-vápenaté. Současně je vhodné zvýšit obsah živců na 35 až 40 %. Snížený obsah plaveného kaolínu na úkor živců se kompenzuje přidáním bíle se vypalujících jíílů, které vylepšují tvarovací vlastnosti surovinových směsí. [1]

Měkký porcelán vykazuje nižší pevnosti a nižší odolnost náhlým teplotním změnám než tvrdý porcelán. [1]

Čínský porcelán, který je vyráběn už od 7. až 8. století v severní Číně lze také zařadit mezi měkké porcelány. [1]

4.1.2 Rozdělení měkkých porcelánů

Měkký porcelán lze rozdělit na:

- Živcový
- Fritový
- Kostní [1]

4.1.2.1 Živcový porcelán

Surovinová směs pro výrobu živcového porcelánu obsahuje plavený kaolín, někdy s příměsí bentonitu, pro tvorbu skelné fáze slouží především pegmatit a dolomit. Oxid hlinitý Al_2O_3 zastává funkci plniva. [1]

Vypaluje se na teplotu 1160 až 1180 °C, nemá vždy zcela nenasákavý střep, ale nasákavost by neměla přesáhnout 0,5 %. Povrch se upravuje bílou krycí glazurou. [1]

4.1.2.2 Fritový porcelán

Jak už sám název napovídá, pro výrobu tohoto typu porcelánu se používá frit, což je uměle připravené tavidlo.

Frita se vyrábí tavením sody, potaše a sádrovce s křemenným pískem. Vzniklá tavenina se prudce chladí ve vodě, takto vzniká granulované sklo, které se dále upravuje mletím. [1]

Fritový porcelán má střep, který je transparentní i při tloušťce 2,5 mm, jeho nasákavost se pohybuje pod 0,2 %. Přesto, že nedosahuje bělosti střepu jako tvrdý porcelán, bývá opatřen transparentní glazurou. [1]

4.1.2.3 Kostní porcelán

Pro výrobu kostního porcelánu se kromě klasických surovin (20 až 35 % plaveného kaolín a bílé se vypalujících jílu, 20 až 45 živcových písků) používá také kostní popel.

Kostní popel obsahuje hydroxoapatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ a karbonatoapatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Kostní popel může být nahrazen fosforečnanem vápenatým $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, apatitem $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$ nebo dalšími jinými fosforečnany. [1]

Díky použití vápenatých sloučenin není stejně jako u ostatních typů porcelánů hlavní krystalickou fází mullit ale anortit.

Apatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$ se během výpalu při teplotě 1000 °C přeměňuje na fosforečnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a uvolňuje oxid vápenatý CaO, který může dále reagovat s produkty vzniklými při rozkladu metakaolinitu za vzniku anortitu $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Při teplotě nad 1200 °C začíná s oxidem vápenatým reagovat také křemen a dále se z nich tvoří anortit. Vzniká eutektické tavivo, které snižuje teplotu výpalu na 1200 až 1280 °C. [1]

Výsledný střep má zhruba následující mineralogické složení:

- 40 % skelná fáze
- 40 % krystalický fosforečnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- 20 % anortit $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

[1]

4.1.3 Tvrký porcelán

Tvrký porcelán se začal vyrábět v Evropě na počátku 18. století v saské Míšni. Složení surovinové směsi pro jeho výrobu bylo zjištěno empiricky až po dlouhém snažení a stovkách pokusů. [1]

Střep tvrdého porcelánu je téměř dokonale hutný, nenasáká ani pod tlakem, jeho mikrostruktura je jemně zrnitá a má bílou barvu. Porcelánový střep vykazuje velmi dobré mechanické vlastnosti, má vysokou mechanickou pevnost, velmi dobře odolává většině chemických látek a prudkým teplotním šokům. U porcelánu pro užitkové, figurální nebo ozdobné účely se vyžaduje také dobrá transparentnost a bělost střepu. [1]

Typické surovinové složení tvrdého porcelánu:

- 50 % plavený kaolín
 - 25 % draselný živec
 - 25 % křemen
- [1]

Tvrký porcelán se vypaluje přibližně na 1350 až 1400 °C a po výpalu má přibližně následující mineralogické složení:

- 45 až 60 % živcová skelná fáze
 - 15 až 30 % mullit $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
 - 10 až 20 % křemene
- [1]

Na tvrdý porcelán pro technické účely bývají často kladeny obzvlášť velké nároky na mechanické vlastnosti (například pevnost, chemickou a tepelnou odolnost), proto bývá jeho složení modifikováno.

Plavený kaolín se nahrazuje speciálními plavenými kaolíny a bíle se vypalujícími jíly, které zlepšují mechanické vlastnosti po vysušení, draselné živce jsou nahrazovány jinými tavivými s vyšší účinností, například živců s vyšším obsahem albitu. Změnou taviv lze dosáhnout nižší teploty výpalu, lepšího

slinování, omezit pórovitost a tím i vylepšit pevnost střepu. Místo křemene se jako neplastická složka surovinové směsi používá korund $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. [1]

Mineralogické složení tvrdého technického porcelánu je pak přibližně následující:

- 50 až 60 % skelná fáze
- 5 až 10 % křemen
- 15 až 20 % mullit
- 20 až 30 % korund [1]

4.1.4 Výroba a vytváření

Surovinové směsi pro výrobu porcelánu se připravují v rozplavovači intenzivním mletím kaolinové suspenze s předem velmi jemně předmletými neplastickými surovinami.

Velká část výrobků se vyrábí z plastického těsta vytvořeného ve vakuovém šnekovém lisu, který zároveň homogenizuje a odvzdušňuje surovinovou směs.

Z plastického těsta lze snadno vytvořit rotační tělesa pomocí točení za použití sádrových forem. Některé výrobky, především elektroporcelán a izolátory, se vyrábí soustružením nebo frézováním z vysušených výlisků vakuového lisu. [1]

Pro vytváření dutých, tenkostěnných nebo geometricky nepravidelných těles se používá lití suspenze do sádrových forem. Licí suspenzi lze vyrobít buďto přímo mletím ztekucené směsi v kulovém mlýně nebo se také mohou využít a ztekutit zbytky těsta z plastického vytváření. [1]

Zejména plochá tělesa je možno vytvářet pomocí izostatického lisování. Výrobky se lisují z granulátu připraveného v rozprachové sušárně s vlhkostí $w = 3 - 4 \%$, používají se ocelové formy s polyuretanovou membránou. Lisovací tlak

se přenáší hydraulickým olejem na membránu. Při lisování odpadá náročné a energeticky nákladné sušení, protože výlisek má podkritickou vlhkost. [1]

4.1.5 Výpal

Před vlastním výpalem tenkovrstvých výrobků je nutné provést takzvaný přežah, je to výpal v oxidačním režimu při 900 až 950 °C, toto umožní, aby se tenkovrstvé výrobky dostatečně zpevnily a nebyly poškozeny při nanášení glazury. Přežah se provádí většinou v tunelových nízkoprofilových pecích, elektrických nebo plynových. [1]

Tlustovrstvé výrobky, například elektrické izolátory se glazují přímo na výsušek, protože mají dostatečnou pevnost a nemusí se tudíž u nich provádět přežah. [1]

Výpal měkkého porcelánu probíhá oxidačně v celém průběhu, vypalovací teplota se pohybuje pod 1300 °C. [1]

Výpal tvrdého porcelánu je v porovnání s výpalem měkkého porcelánu složitější. Do teplot přibližně 1000 až 1050 °C je nutno zajistit oxidační prostředí, aby se ve střepe nemohl usazovat uhlík. Od 1050 až do 1250 °C se vypaluje silně redukčně se spalovacím poměrem vzduchu $n = 0,7$ (spalovací poměr vzduchu $n = \text{skutečné množství} / \text{teoretické množství vzduchu potřebného pro spalování}$). Následně od 1250 °C až do maximální teploty probíhá výpal v neutrálním prostředí. [1]

Pro výpal měkkého i tvrdého porcelánu se většinou používají tunelové plynové pece.

Případné dekorace na povrchu dekoračního nebo figurálního porcelánu se provádí dalším výpalem, který se nazývá dekorační. Dekorace naglazované pouze na povrch se vypalují na teplotu 1000 °C a u vtavných dekorací se teplota pohybuje mezi 1200 až 1300 °C. [1]

4.2 Anortitová keramika

Na rozdíl od klasické keramiky na bázi mullitu je hlavní krystalickou fází v anortitové keramice anortit, což je vápenatý živec.

4.2.1 Živce

Živce patří mezi velmi důležité horninotvorné minerály, tvoří až 60 % zemské kůry. Jsou to tektosilikáty většinou jednoklonné nebo trojklonné. Jejich barva je většinou bílá, občas narůžovělá, někdy až zelená. [14] [17]

Živce jsou hlinitokřemičitany a jejich krystaly jsou tvořeny SiO_4 a AlO_4 tetraedry. Mezery mezi tetraedry mohou vyplnit buď jednomocné nebo dvojmocné kationty (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}), jejich obecný vzorec tedy je $\text{Me}^I\text{AlSi}_3\text{O}_8$ nebo $\text{Me}^{II}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. [1]

Jejich krystaly jsou dokonale štěpné, ve dvou na sebe kolmých osách. Živce jsou významnou součástí vyvřelých magmatických hornin, často se vyskytují v metamorfovaných horninách a také v některých sedimentech. Relativně snadno se rozkládají činností hydrotermálních roztoků, magmatických par a plynů, taktéž vlivem povětrnosti. Zvětrávají za vzniku různých jílových minerálů. [14]

Různé živcové minerály jsou složeny z tuhých roztoků tří hlavních minerálů:

- draselný živec (K-živec, KAlSi_3O_8)
- sodný živec - albit (Na-živec, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)
- vápenatý živec – anortit (Ca-živec, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)

Tab. č.: 1 Teoretické chemické složení živců

[1]

Druh živce	Vzorec	Obsah složky [hmotn. %]				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO
Draselný	KAlSi ₃ O ₈	64,7	18,4	16,9	-	-
Sodný	NaAlSi ₃ O ₈	68,81	19,4	-	11,79	-
Vápenatý	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	43,28	36,62	-	-	20,1

Živce lze rozdělit podle složení na dvě základní skupiny:

- sodno-draselné živce – alkalické
- sodno-vápenaté – plagioklas

4.2.1.1 Alkalické živce

Draselný živec se vyskytuje v několika formách:

- Sanidin
- Ortoklas
- Mikroklin
- Adular

Draselné a sodné živce jsou za vysokých teplot dobře mísitelné, proto se téměř nevyskytují v čisté formě, ale tvoří různé směsné živce. Draselné a vápenaté živce jsou málo mísitelné a netvoří téměř žádné směsné minerály.

[1] [14] [17]

4.2.1.2 Skupina plagioklasu

Sodný živec albit (NaAlSi₃O₈, Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂) a vápenatá anortit (CaAl₂Si₂O₈, CaO·Al₂O₃·2SiO₂) jsou dokonale mísitelné a tvoří takzvanou skupinu plagioklasu. Všechny jsou trojklonné, a jsou uspořádány podle podílu albitové, respektive anortitové složky.

[1] [14] [16] [17]

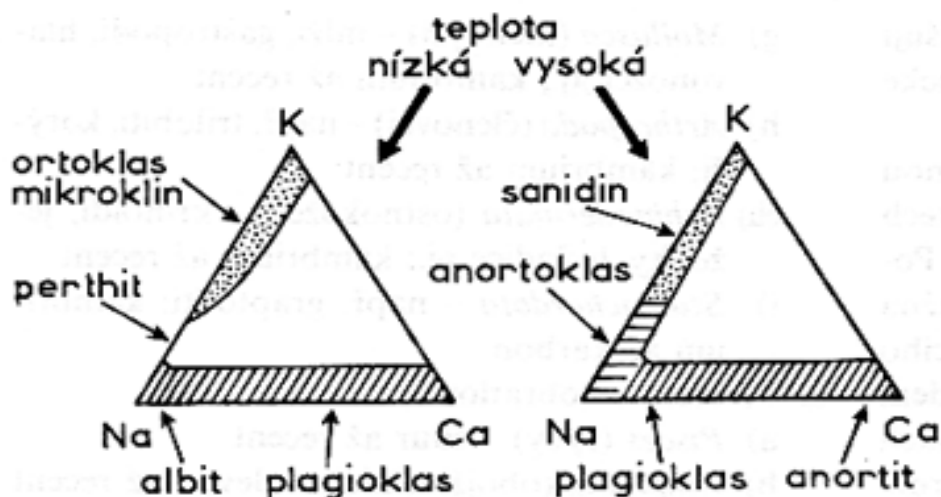
Tab. č. 2 Rozdělení plagioklasů

[14]

	Albit [%]	Anortit [%]
Albit	100 - 90	0 - 10
Oligoklas	90 - 70	10 - 30
Andezin	70 - 50	30 - 50
Labradorit	50 - 30	50 - 70
Bytownit	30 - 10	70 - 90
Anortit	10 - 0	90 - 100

Pokud obsahují méně než 30 % anortitové složky, označují se jako kyselé plagioklasy. Je-li anortitové složky více než 30 % jsou tyto plagioklasy označovány za bazické. Albit, pokud obsahuje méně než 5 % vápníku, se řadí mezi alkalické živce.

[16] [17]



Obr. 1: Vznik živců v závislosti na teplotě

[14]

4.2.1.3 Anortit

Anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) je koncový člen řady plagioklasů. Tento vápenatý živec se téměř vždy vyskytuje jako součást směsi albit-anortit, jako čistá surovina se vyskytuje vzácně v tmavých bazických vyvřelinách, například v Monte Somma v Itálii, Grass Valley v Nevadě, USA, ve vyvřelinách japonských sopek, u nás kupříkladu v Mladoticích u Čáslavi. Anortit nemá na Zemi velká ložiska, protože je buď součástí směsný živců, nebo velmi snadno zvětrává, velká množství anortitu (ve formě anortozitů) jsou na Měsíci, kde není vystaven povětrnostním vlivům. [15]



Obr. 2: *Krystaly anortitu z Vesuvu*

[15]

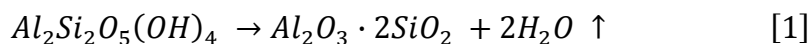
Anortit má trojklonnou krystalickou soustavu, barvu převážně bílou, načervenalou nebo našedlou, lesk je sklovitý až perleťový. Na Mohsově stupnici tvrdost dosahuje stupně 6, jeho objemová hmotnost je $2,76 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. [15]

4.2.2 Vznik anortitu během výpalu

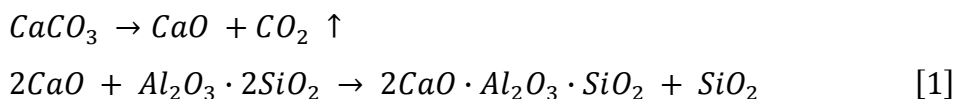
4.2.2.1 Vznik anortitu z křemene, vápence a kaolínu

Nejjednodušší směs pro výrobu anortitové keramiky se skládá z kaolínu, vápence a křemene ve vhodném poměru, tak aby odpovídala stechiometrickému zastoupení CaO, Al₂O₃ a SiO₂ v anortitu. Při jejich výpalu postupně probíhá řada reakcí, které mohou končit vznikem anortitu nebo jiných fází (například gehlenitu nebo mullitu).

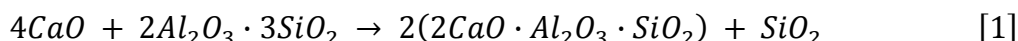
Nejprve dochází v intervalu teplot $t = 450$ až 600 °C k přeměně kaolinitu na metakaolinit, současně se uvolňuje vodní pára.



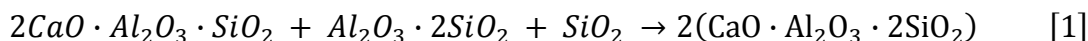
Při přeměně kaolinitu na metakaolinit dochází ke smrštění materiálu, další objemová změna nastane při teplotě 573 °C, při této teplotě dochází k modifikační přeměně křemene, tato změna je vratná. Při dalším nárůstu teploty dochází mezi 750 až 800 °C k endotermnímu rozkladu uhličitanu vápenatého. Vzniklý oxid vápenatý je velmi reaktivní a reaguje s metakaolinitem za vzniku gehlenitu $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$. [1]



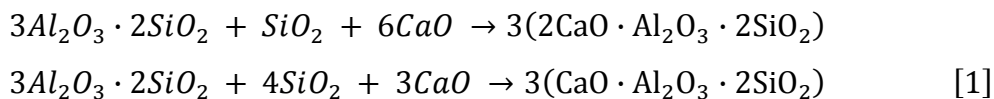
Fáze mullitu $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ vzniká složitě z metakaolinitu přes přechodnou spinelovou fázi $2Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, tato fáze reaguje s CaO za vzniku gehlenitu.



Vzniklý gehlenit je termodynamicky nestálou fází, která v prostředí s přebytkem oxidu křemičitého reaguje s dalšími složkami (metakaolinitem a oxidem křemičitým) za vzniku stabilní krystalické fáze anortitu $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.



Také vznikající mullit může reagovat s oxidem vápenatým a křemičitým jak za vzniku mezifáze mullitu, tak stabilní krystalickou fází anortit.



Pozitivem vzniku fází anortitu i nestabilního gehlenitu je nárůst objemu materiálu, který může kompenzovat smrštění výpalem vyvolané rozkladem metakaolinitu. Anortit a křemen jsou následně nejdůležitější fáze ovlivňující délkovou tepelnou roztažnost jak při chlazení, tak i nadále během používání výrobku. [1]

4.2.2.2 Krystalizace anortitu z kostního popela

Krystalické fáze vzniku anortitu vznikají také při použití kostního popela, zejména při výrobě kostního porcelánu. Mechanismus vzniku anortitu byl popsán v kapitole **4.1.2.3 Kostní porcelán**.

4.2.2.3 Vznik anortitu z neplastických pojiv

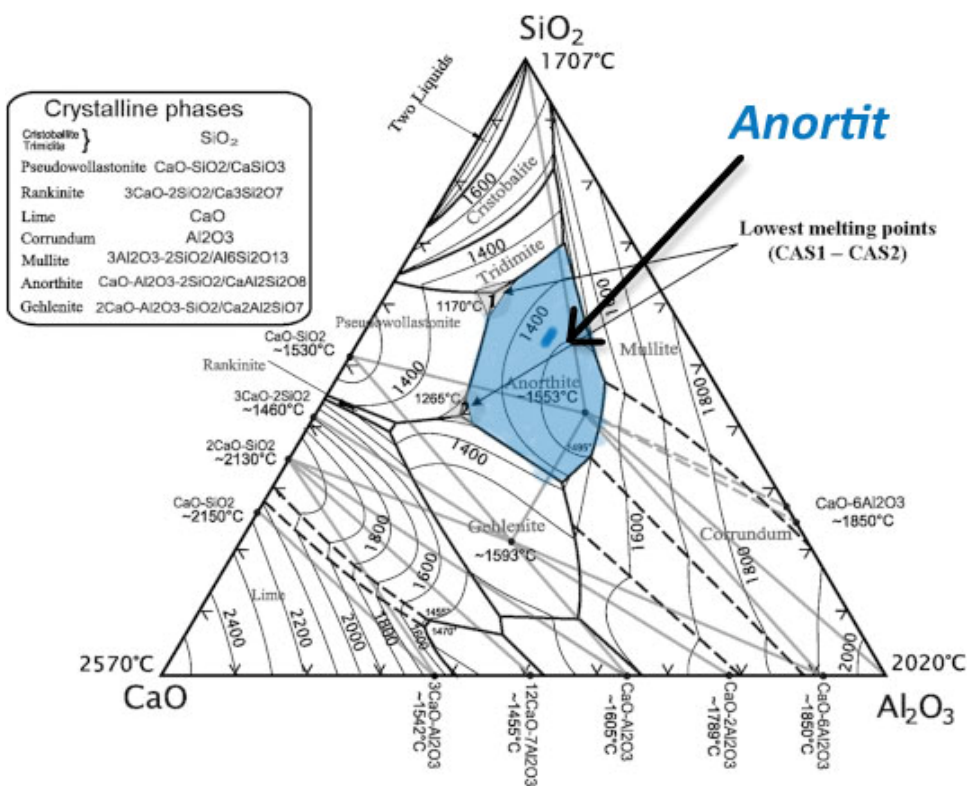
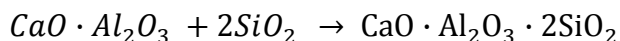
Jako neplastické pojivo pro výrobu anortitové keramiky je vhodné použít hlinitanových cementů, které obsahují vysoký podíl kalciumaluminátu CA. Z produktů hydratace hlinitanového cementu během výpalu odchází voda a

zbylé bezvodé kalciumalumináty mohou následně reagovat s oxidem křemičitým za vzniku anortitu.

Hydratační produkty hlinitanových cementů se liší podle teploty, ve které probíhá hydratace.

- Při teplotě pod 20 °C: $CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$
- Mezi 20 a 30 °C: $2CA + 11H \rightarrow C_2AH_{10} + AH_3$
- Nad 30 °C: $3CA + 12H \rightarrow C_3AH_6 + 2AH_3$

Vznik anortitu pak může probíhat například následovně:



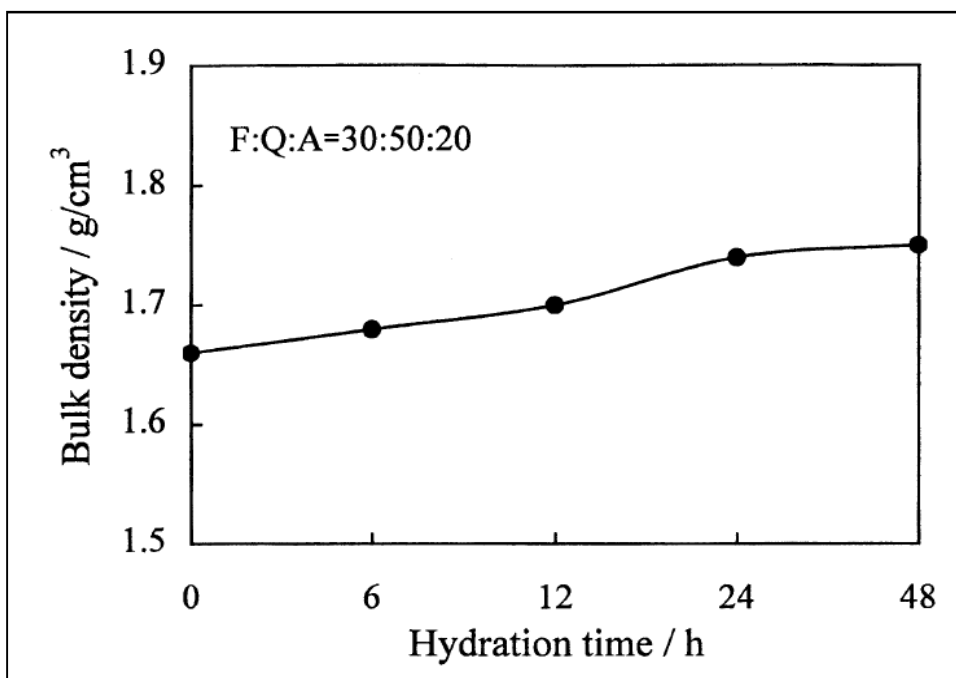
Obr. 3: CaO-SiO₂-Al₂O₃ fázový diagram

[18]

4.2.3 Výroba anortitové keramiky z neplastických surovin

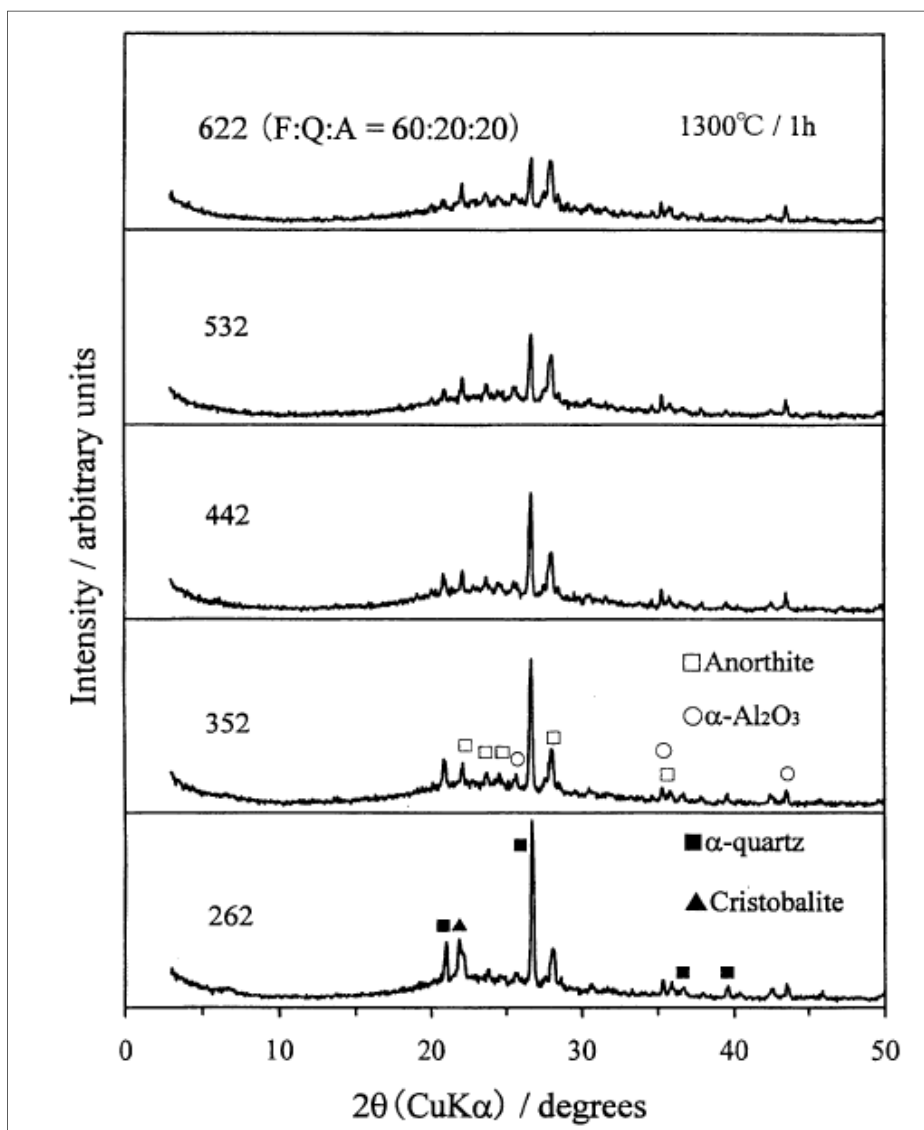
Klasický porcelán bývá vyroben za použití živců, křemene a jílových minerálů, právě ložiska jílových minerálů vhodných pro výrobu porcelánového střepu jsou již z velké části vyčerpány zejména v Japonsku, Korei nebo Severní Americe. Právě proto se přistupuje k výzkumu možnosti nahradit jíly neplastickými surovinami, zejména zejména pak hlinitanovým cementem. Ten dává vytvářeným výrobkům dostatečnou pevnost před výpalem a současně při výpalu při výpalu umožňuje vznik krystalické fáze anortitu. [7]

Byla vytvořena zkušební tělesa s obsahem 20 % hlinitanového cementu, protože při tomto obsahu cementu je dosaženo dostatečné pevnosti v syrovém stavu. Dále byly přidávány živce a křemen v různém poměru. Zkušební vzorky byly připraveny lisováním suché surovinové směsi, následně byly ponechány v prostředí s pokojovou teplotou a vysokou relativní vlhkostí, aby bylo dosaženo hydratace hlinitanového cementu. Po 24 hodinách byly vysušeny a vypáleny při teplotě 1300°C. [7]



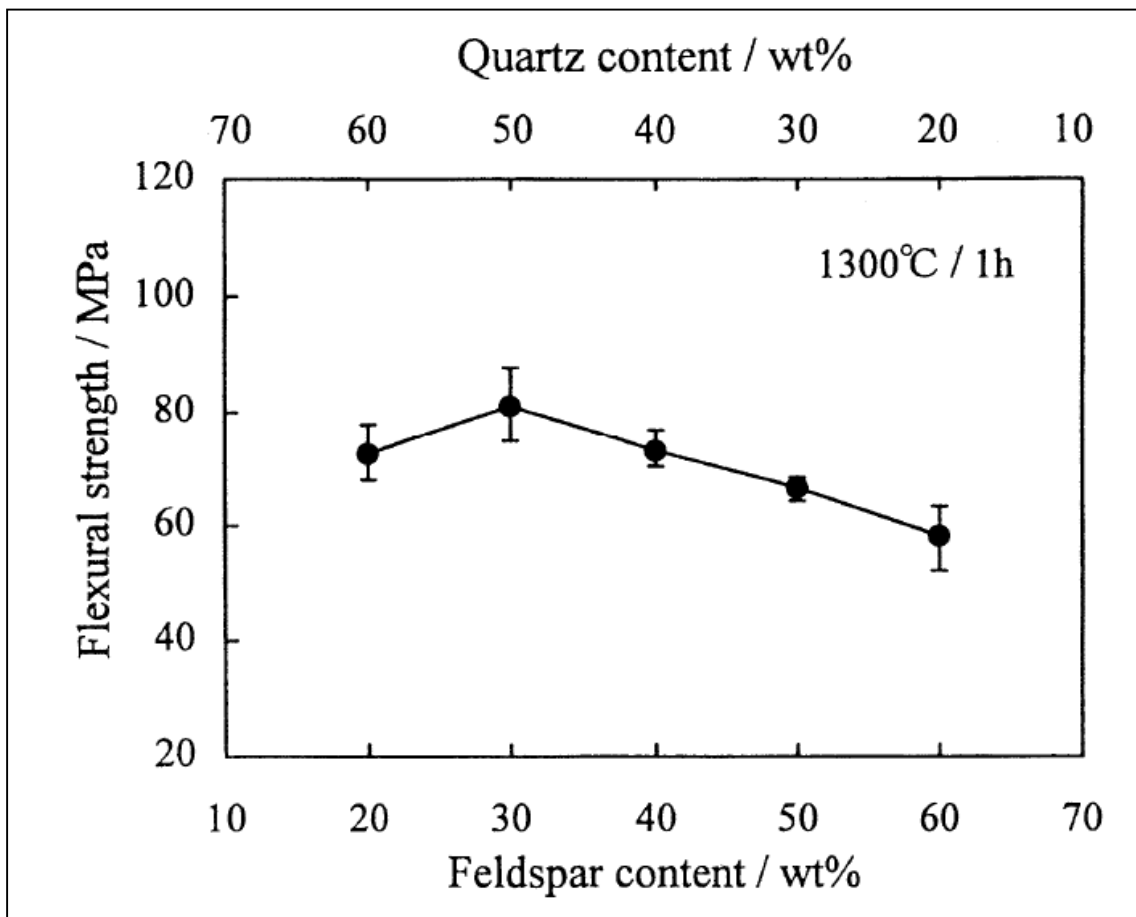
Obr. 4 Závislost objemové hmotnosti na době hydratace [7]

Z obrázku 4 vidíme, že objemová hmotnost výsušků roste až do doby 24 hodin, potom se zvyšuje jen velmi pozvolna.



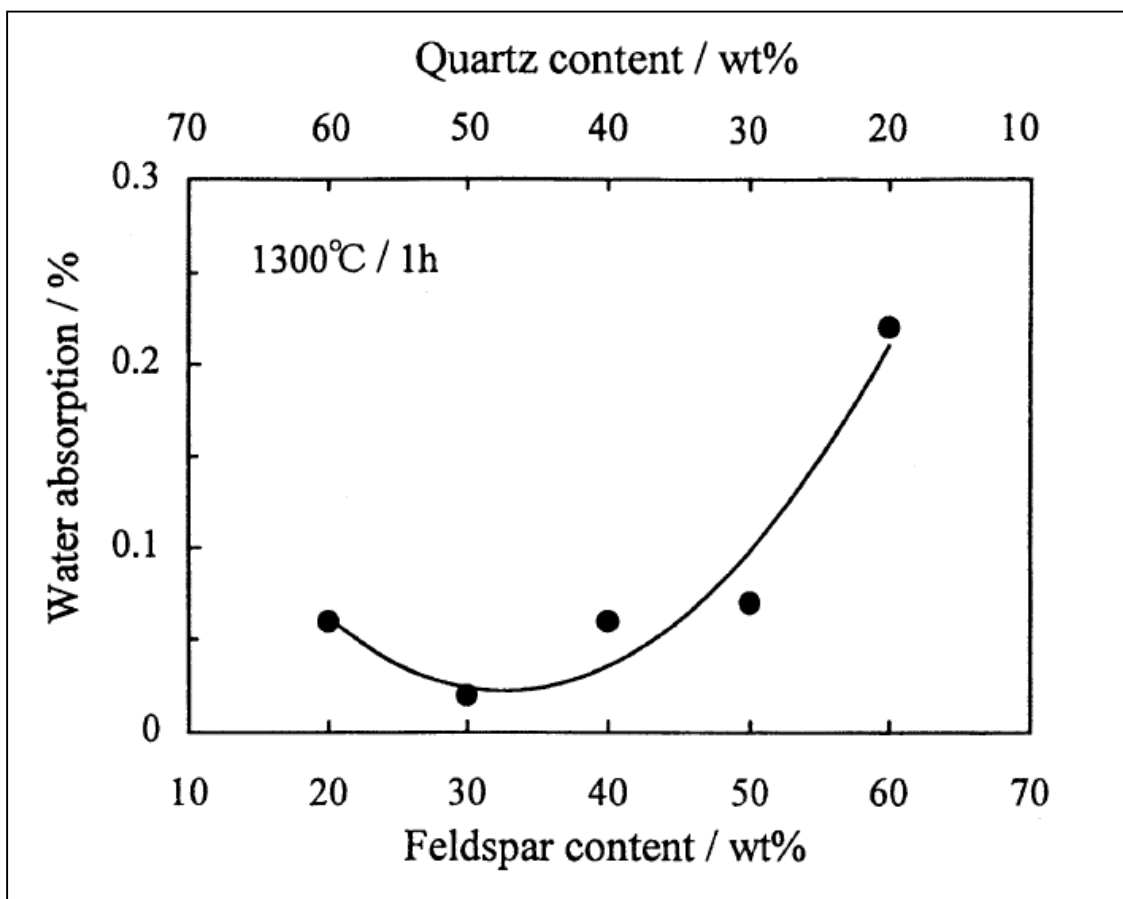
Obr 5 RTG analýza vzorků s různým poměrem křemene a živce [7]

Při poměru živce a křemene 20 : 60 anortit nevzniká, začne se tvořit až při poměru 30 : 50, jeho množství se s zvětšujícím se podílem nemění, ovšem množství křemene klesá.



Obr. 6 Závislost pevnosti v tahu za ohybu v závislosti na poměru živce a křemene [7]

Nejlepší pevnosti je dosaženo při poměru živce a křemene 30 : 50, se zvyšujícím se podílem živce klesá.



Obr. 7 Závislost nasákavosti na poměru obsahu živce a křemene [7]

Nasákavost je nejnižší při obsahu živce 30 %, s rostoucím obsahem živce nasákavost roste.

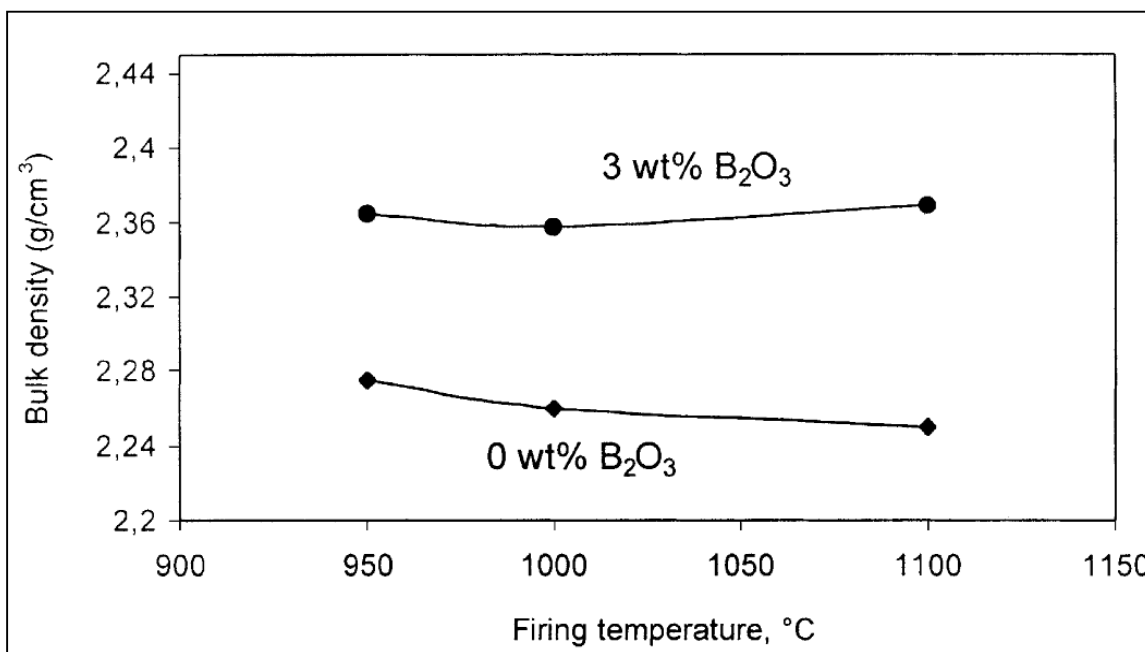
Z provedených měření můžeme jako optimální složení surovinové směsi označit 20 % hlinitanového cementu, 30 % živce a 50 % křemene. Při tomto poměru už dochází ke vzniku anortitu, je dosaženo nejvyšší pevnosti a současně je nasákavost minimální.

4.2.4 Vznik anortitu za nízkých teplot

Anortit se stává dominantní krystalickou fází při teplotě výpalu nad 1100°C. Pro snížení vypalovací teploty anortitové keramiky používá velmi jemné mletí částic, tak lze dosáhnout vzniku anortitu už pod 1100 °C. [4]

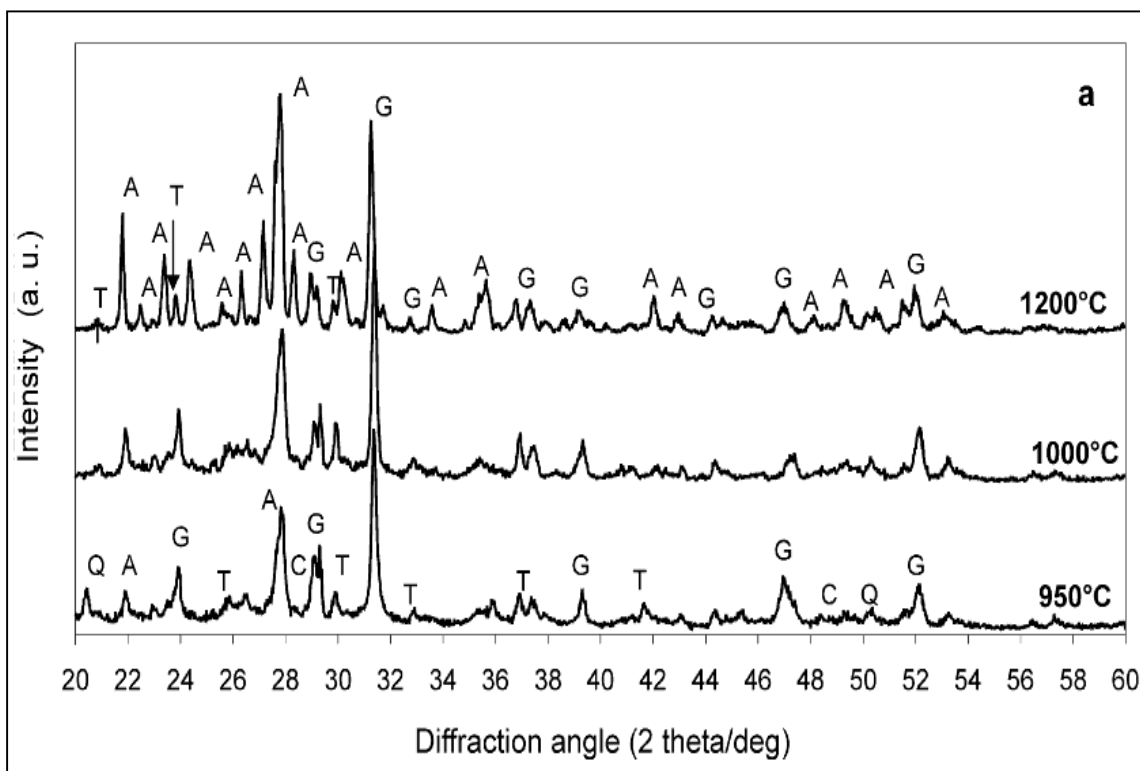
Velmi jemné mletí je však velmi náročné ekonomicky a také technicky, proto se jako lepší metoda snížení teploty vzniku anortitu jeví použití vhodných taviv.

Jako vhodné tavivo se nabízí oxid boritý B_2O_3 , který má nízkou teplotu tavení a má méně negativní vliv na výsledné vlastnosti než jiná taviva. Pro ověření možnosti snižování vypalovací teploty pomocí B_2O_3 byly vytvořeny vzorky z kaolínu, křemene a vápence, byly namíchány v takovém poměru, aby odpovídaly stechiometrickému složení anortitu. Do poloviny vzorků bylo přidáno 3 % B_2O_3 , druhá polovina byla porovnávací. Vzorky byly připraveny lisováním ze suché směsi a vypalovány na teploty 950 až 1200 °C. [4]



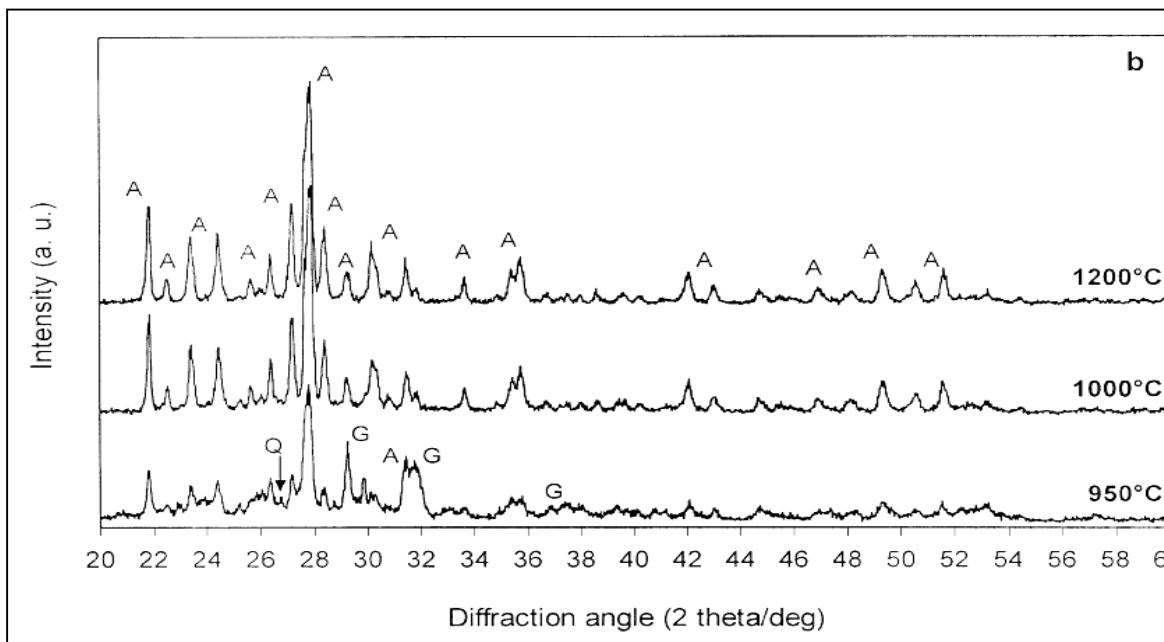
Obr. 8: Závislost objemové hmotnosti na vypalovací teplotě a přídavku B_2O_3 [4]

Z obrázku č. 8 je patrné, že přídavek oxidu boritého funguje dobře jako tavivo, došlo k lepšímu slinování a zvýšení objemové hmotnosti.



Obr.9a: Rtg zkušebních vzorků bez přidání B_2O_3 (A – anortit, G – gehlenit, T tridymit, Q – křemen, C – cristobalit) [4]

Na obrázku 9a vidíme z RTG analýzy vzorků vytvářených bez použití B_2O_3 , že anortit se začal vytvářet převažující fází při teplotě výpalu 1200 °C, gehlenit je stále přítomný i při nejvyšší teplotě výpalu.



Obr. 9b: RTG vzorků s přídavkem 3 % B_2O_3 (A – anortit, G – gehlenit, T tridymit, Q – křemen, C – cristobalit) [4]

RTG analýzy vzorků s 3 % B_2O_3 dokazuje, že anortit tvoří dominantní fázi už při 1000 °C a zároveň není doprovázen téměř žádným gehlenitem.

Použitím přídavku oxidu boritého jako taviva lze vyrobit anortitová keramika, která dosahuje 87 % maximální teoretické hustoty (objemová hmotnost anortitu je $2,76 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) už při teplotě výpalu 950 °C, není při tom zapotřebí velmi jemně mletých surovin. Bez požití B_2O_3 je i při teplotě výpalu nad 1100 °C přítomno vedle anortitu také velké množství gehlenitu. [4]

4.2.5 Výhody anortitové keramiky

Velkou výhodou anortitové keramiky jsou celkově její velmi dobré fyzikálně-mechanické vlastnosti. Slinutá anortitová keramika má ohybovou pevnost přes $110 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ a nasákavost pod 0,5 %. [3]

Při vzniku během výpalu dochází k zvětšení objemu, které kompenzuje zmenšení objemu způsobené rozkladem metakaolinitu, anortit také zlepšuje součinitel délkové teplotní roztažnosti nejen během chladnutí po výpalu, ale také po celou dobu životnosti výrobku. [1]

Použitím hlinitanových cementů jako neplastického pojiva lze velmi výrazně zlepšit pevnost výsušků a tím zjednodušit manipulaci, velmi rychlá hydratace hlinitanového a zvýšení pevnosti také snižují citlivost k sušení a rozměrové změny způsobené sušením.

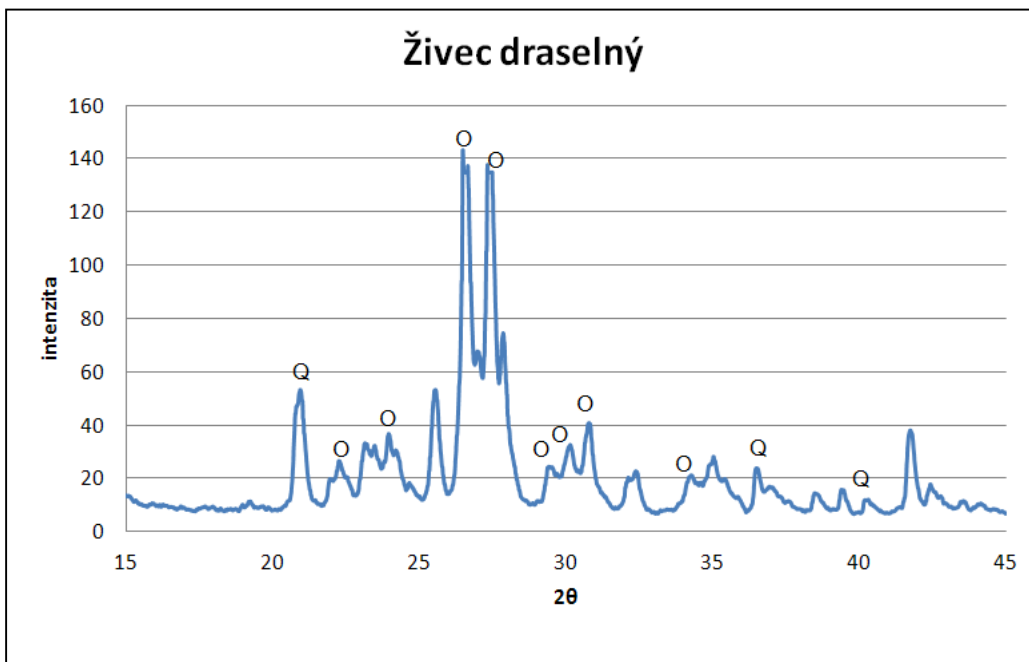
5 Praktická část

Cílem praktické části bylo ověřit možnosti výroby anortitové keramiky z neplastických surovin a porovnat její fyzikálně-mechanické vlastnosti s klasickou porcelánovou keramikou na bázi mullitu.

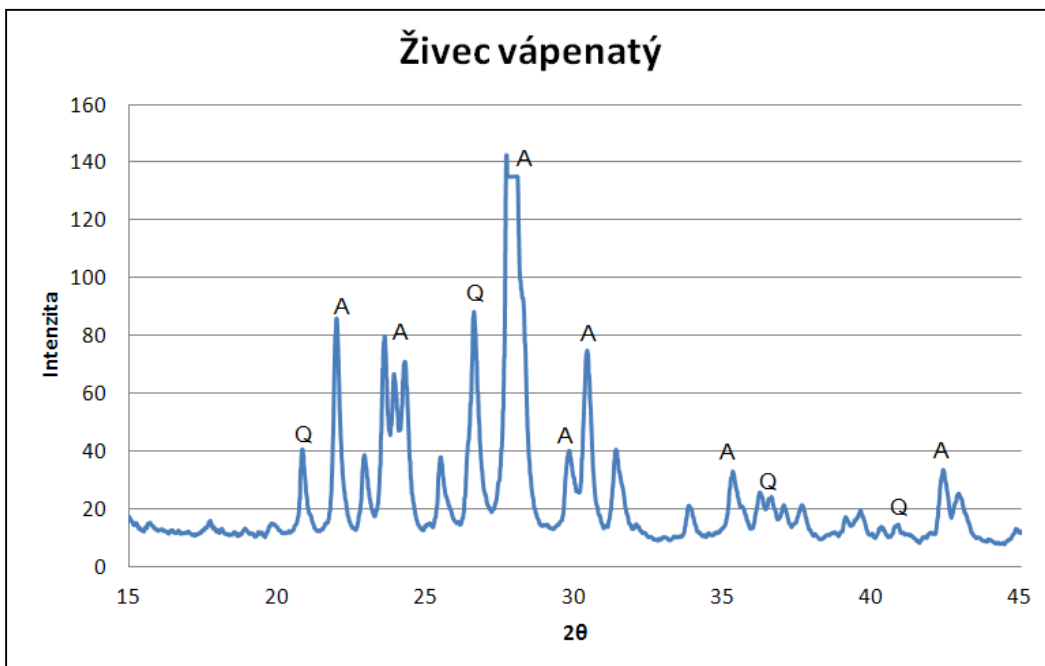
5.1 Použité suroviny

5.1.1 Živce

Pro výrobu zkušebních těles byly použity dva druhy živců z produkce firmy LB Minerals. Jednalo se o draselný živec Ž75K13 a sodnovápenatý živec Ž85NaCa40.



Graf 1: RTG analýza draselného živce Ž75K13; O – ortoklas, Q – křemen
Draselný živec je složen převážně z ortoklasu KAlSi_3O_8 .



Graf 2: RTG analýza sodno-vápenatého živce Ž85NaCa40; Q – křemen,
A – albit

Sodnovápenatý živec je tvořen albitem, zcela jistě je zde také anortit, ale vrcholky jejich intenzit se z velké části překrývají, proto je obtížné je zcela přesně odlišit.

5.1.2 Písek

Mikromletý písek ST 9 z produkce firmy Sklopísky Střelec je vyráběn suchým mletím v neželezném prostředí, tříděny větrnými třídíči. Surovinou pro výrobu je upravený křemičitý písek velmi vysoké čistoty 99 % SiO₂. Chemické a mechanické vlastnosti (zrnitost, čistota, tvrdost) předurčují tyto písky jako velmi vhodnou surovinu pro výrobu keramických smaltů, glazur, plniva umělých hmot, ve sklářství a slévárenství. [9]

Tab. 3: Písek ST 9 střední velikost zrna, sypná hmotnost [9]

Sklopísek Střelec ST 9		
velikost střed.zrna (d50)	Měrný povrch	sypná hmotnost
μm	cm ² /g	kg/l
6	8592	0,85

Tab. 4: Písek ST 9 chemické složení [9]

Chemické složení [%]	
SiO ₂	99,6
Fe ₂ O ₃	0,03
Al ₂ O ₃	0,2
CaO+MgO	0,1
Na ₂ O+K ₂ O	0,1

5.1.3 Kaolín

Kaolín Sedlec Ia je vyráběn již od roku 1892, jeho hlavní složkou je kaolinit, kterého obsahuje v plaveném kaolinu až 90 %, dále obsahuje slídové minerály a malé množství křemene. [10]

Chemické složení [%]

- SiO₂ – 46,8
- Al₂O₃ – 36,6
- Fe₂O₃ – 0,85
- TiO₂ – 0,25
- CaO – 0,7
- MgO – 0,45
- (K,Na)₂O – 1,15
- ZŽ – 13,2

[10]

Hlavní výhody kaolinu Sedlec Ia:

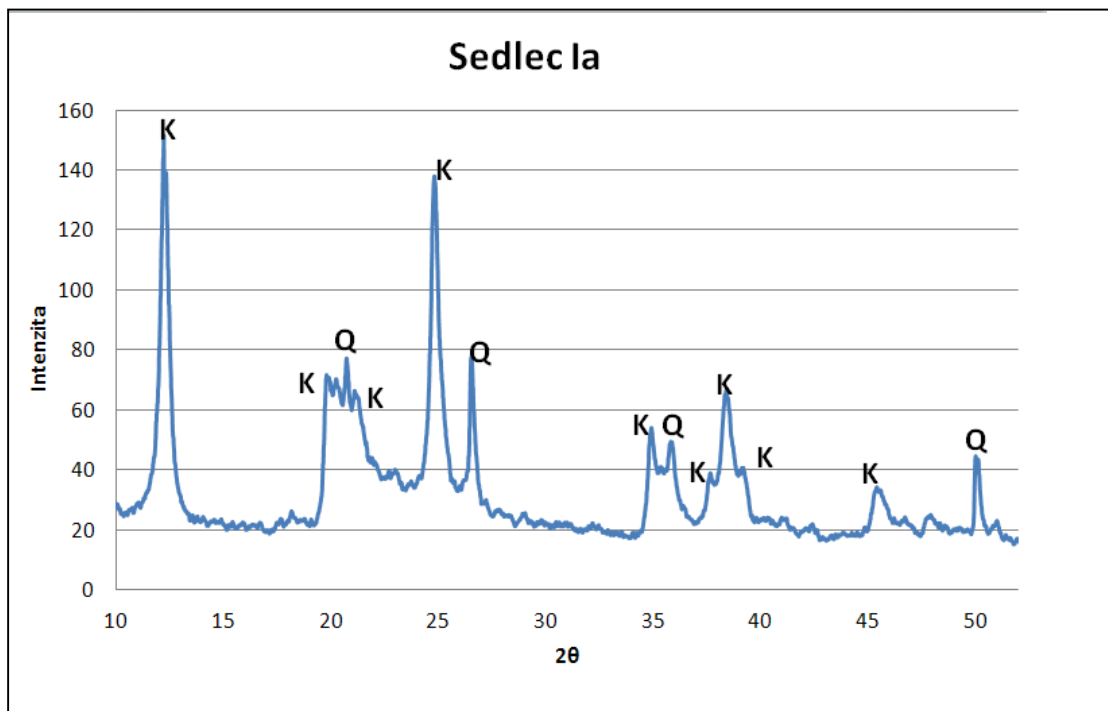
- Vysoká plastičnost umožňující dobrou zpracovatelnost za syrova
- snadné ztekucení dostupnými ztekucovadly (ke ztekucení postačují přísady od 0,1 % Na₂CO₃)
- vysoký obsah Al₂O₃ při nízkém obsahu alkálií dodávající vysokou stabilitu v žáru

[10]

Příklady použití:

- porcelán – užitkový, hotelový, ozdobný
- ostatní užitková a sanitární keramika
- žáruvzdorné materiály
- výroba glazur, frit, smaltů a engoby
- pojiva pro izolační materiály, brusiva, svářecí elektrody
- plnivo v tužkárenství
- přísady v kosmetice

[10]



Graf 3: RTG analýza kaolínu Sedlec Ia, K- kaolinit, Q – křemen

5.1.4 Kostní popel

Kostní popel se vyrábí kalcinováním zvířecích kostí při teplotě 1100 °C, obsahuje hydroxoapatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ a karbonatoapatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Kostní popel se dnes připravuje také uměle, může být nahrazen fosforečnanem vápenatým $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, apatitem $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2$ nebo dalšími jinými fosforečnany.

Přibližné chemické složení:

- CaO – 55,82 %
- H₂O – 1,79 %
- P₂O₅ – 42,39 %

5.1.5 Hlinitanové cementy

5.1.5.1 Istra 40

Istra 40 je vysoce hlinitanový cement, doba tuhnutí je normální, ale je rychle tuhneoucí. Jeho schopnosti tuhnout a tvrdnout jsou výrazně odlišné od klasických portlandských a vysokopecních cementů. Už za jeden den je pevnost v tlaku vyšší než u vysoce kvalitního portlandského cementu CEM I 52,5 R po 28 dnech.

[11]

Výroba

Hlinitanový cement Istra 40 se vyrábí společným tavením bauxitu a vápence, následně se po vychladnutí slínek mele na požadovanou jemnost mletí.

[11]

Chemické složení (%):

- $\text{SiO}_2 \leq 6$
- Al_2O_3 38–42
- Fe_2O_3 13–17
- CaO 37–40
- $\text{MgO} < 1,5$
- $\text{SO}_3 < 0,4$

[11]

Mineralogické složení

Hlinitanový cement Istra 40 je tvořen převážně monokalciomaluminátem (CA), který mu dodává vysokou počáteční pevnost.

Hlavní složka: CA

Podružné fáze: C_4AF , C_2AS , $C_{12}A_7$

[11]

Technické vlastnosti cementu

- zbytek na sítu při $90\ \mu\text{m} < 5\%$
- jemnost mletí podle Blaina asi $3200\text{--}3700\ \text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
- sypaná hmotnost asi $1,15\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- specifická hmotnost $3,2\text{--}3,3\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- žáruvzdornost: asi $1270\ \text{°C}$

[11]

Tuhnutí malty

Začátek 1–4 hod.

Konec max. 120 min po začátku tuhnutí

[11]

Tab. 4: Vývoj pevností

[11]

Vývoj pevností [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$]			
	6 hod.	1 den	3 dny
Pevnost v tahu za ohybu	4–8	7–10	9–12
Pevnost v tlaku	30–70	60–100	70–120

5.1.5.2 Almatis C14M

Je hlinitanový cement se zaručeným minimálním obsahem 70 % Al_2O_3 .

Tab. 5: Složení cementu Almatis C14M

Složení [%]	
CaO	28
Al_2O_3	71
Na_2O	<0,3
SiO_2	<0,3
Fe_2O_3	<0,2
MgO	<0,3

Velikost částic:

- < 45 μm – 82 %
- d_{50} – 13 μm

Počátek tuhnutí je 230 minut, konec za maximálně 350 minut.



Obr. 10: Rozdíl zbarvení cementů, vlevo Almatis C14M, vpravo Istra 40

5.1.6 Ztekucovadla

Pro snížení pórovitosti a dosažení lepší objemové hmotnosti bylo ve vytvářených zkušebních recepturách použito ztekucovadel. Jako hlavní ztukovadlo byl zvolen hexametafosforečnan sodný, který je tradiční ztekucovadlo keramické výroby ověřené v praxi. Pro porovnání byl také u receptur obsahujících cement jako pojivo použit superplastifikátor Sika ViscoCrete 1035/CZ, který je používán pro výrobu různých druhů hodnotných betonů.

5.1.6.1 Hexametafosforečnan sodný

Hexametafosforečnan sodný je také známý jako polyfosforečnan sodný, HMFS nebo také Grahamova sůl. Chemický vzorec je $(\text{NaPO}_3)_n$.

Je to jemný prášek bílé, někdy až nazelenalé barvy, je bez zápachu, lehce rozpustný ve vodě a velmi hygroskopický. Vyrábí se z kyseliny fosforečné, jeho sytná hmotnost je obvykle 1100 až 1500 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Používá se jako ohnivzdorné činidlo při výrobě magnezitových a magnetitových materiálů, pro průmyslové čištění, jako ztekuovalo v keramickém průmyslu a také jako stabilizátor v potravinářství. [12]

5.1.6.2 Sika ViscoCrete 1035 CZ

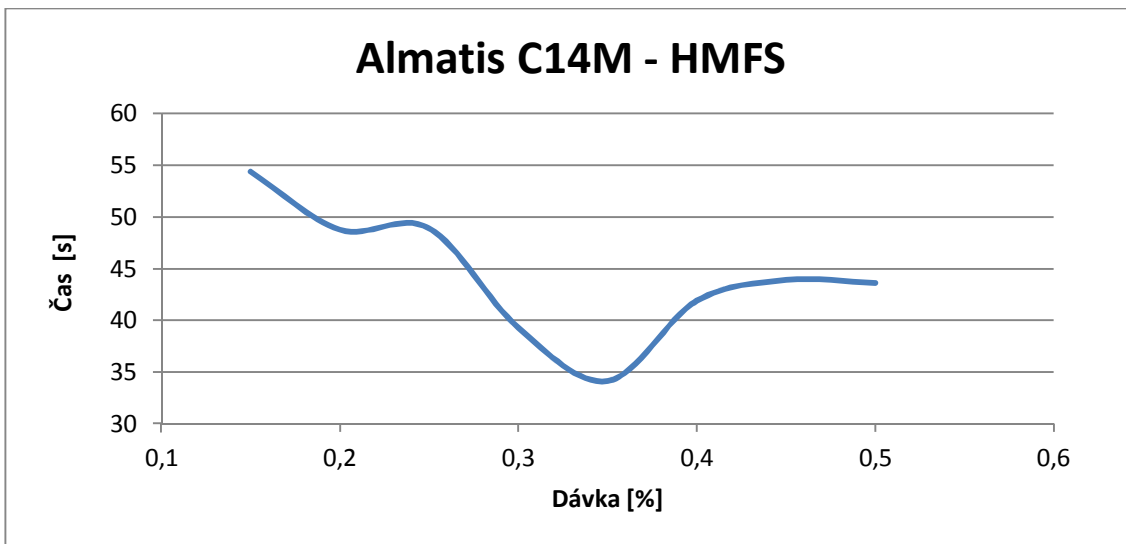
Sika ViscoCrete 1035 CZ je univerzální vysoko účinný superplastifikátor určený pro transportbetony nižších i vyšších pevnostních tříd, samozhutnitelné betony, vysoce pevnostní a hutné betony.

Je vyroben na bázi polykarboxylát éteru, dávkování doporučené výrobcem je v rozmezí 0,2 až 1,7 % z hmotnosti cementu. [13]

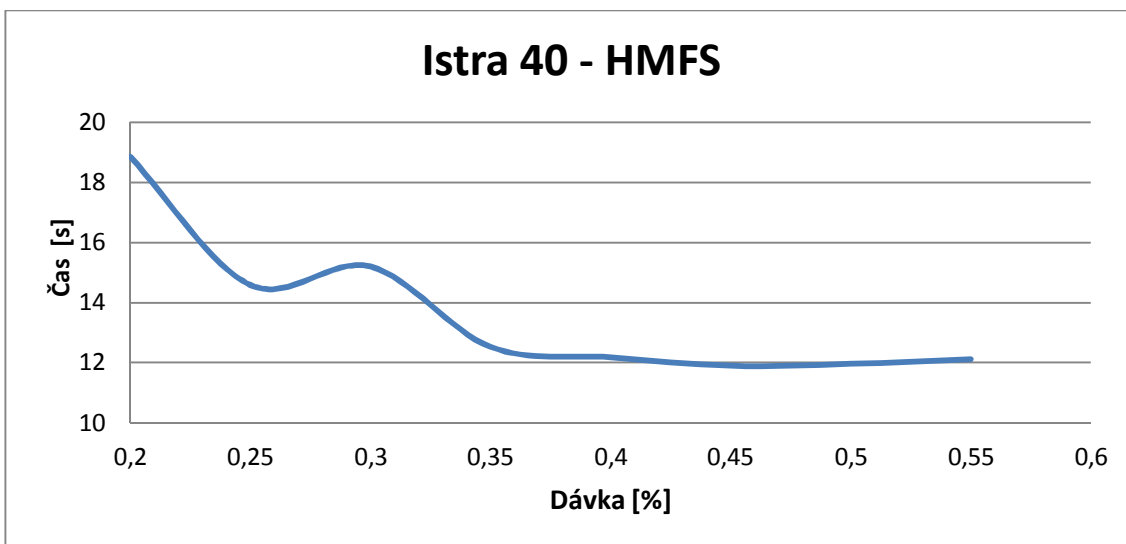
5.2 Metodika a pracovní postupy

5.2.1 Stanovení dávky ztekuovadla

Optimální dávka ztekuovadla byla určena měřením pomocí Fordova kelímku, (měří se doba, za které suspenze zcela vyteče z kelímku). Ztekuovací křivky byly určeny pro hexametfosforečnan sodný, která je běžně používaným ztekuovadlem v keramickém průmyslu. Z grafů a bylo zvoleno optimum 0,35 %, dávka plastifikátoru byla pro lepší srovnání účinnosti volena stejná.



Graf 4: Měření optimální dávky ztekucovadla pro cement Almatis



Graf 5: Měření optimální dávky ztekucovadla pro cement Istra



Obr. 11: Fordův kelímek připravený ve stojanu

5.2.2 Měření konzistence

5.2.2.1 Měření konzistence litých vzorků

Za účelem lepšího porovnávání objemové hmotnosti výsušků, byly záměsí vytvářeny tak, aby měly stejnou konzistenci. Pro dosažení lepší hutnosti výsušků byla zvolena spíše hustší konzistence, omezeno množství vody a použito ztekucovadel. Všechny receptury díky tomu byly velmi tixotropní, v klidu vypadaly připravené záměsi velmi tuze, až po vnesení mechanického impulzu, například zatřesením, se ztekutily. Proto byla jako vhodná metoda měřící zvolena metoda měření konzistence pomocí střásacího stolku podle ČSN EN 1015 – 3.

Postu zkoušky:

- Deska střásacího stolku a plnicí kužel se lehce navlhčí vlhkou tkaninou
- Kužel se naplní zkoušenou maltou a lehce se zvedne kolmo vzhůru

- Malta se rozlije 15 nárazy zkušební desky s konstantní frekvencí 1 zdvih za sekundu.
- Změří se hodnota rozlit s přesností na 1 mm
- Výsledkem je průměrná hodnota zaokrouhlená na 5 mm

5.2.2.2 Měření konzistence plastického těsta

Plastické těsto bylo měřeno pomocí Pfefferkorna, konzistence plastického těsta byla zvolena tak, aby se dosáhlo deformačního poměru $d = 0,5$.

Postup zkoušky:

- Vytvoříme zkušební těleso ve tvaru válce o průměru $33 \pm 0,5$ mm a výšce $40 \pm 0,1$ mm.
- Zkušební těleso umístíme na podložku a spustíme na něj závaží o hmotnosti 1200g z výšky $H_0 = 185$ mm
- změříme výšku deformovaného tělesa
- Deformační poměr vypočteme dle vztahu: $d = h_1/h_0$, kde h_1 výška válečku po deformaci [mm], h_0 výška válečku před deformací [mm], d deformační poměr [-]

5.2.3 Vytváření

5.2.3.1 Vytváření přípravných záměsí

Navážené suché suroviny se nechaly promíchat v homogenizátoru, ztekucovalo hexametfosforečnan sodný bylo přidáváno k suché navážce před homogenizováním, plastifikátor byl nadávkován spolu se záměsovou vodou. Po přidání vody se změřila konzistence a vyhotovily vzorky metodou lití. Celkem bylo vytvořeno 12 různých přípravných receptur, každá po 12 vzorcích.

Lití do sádrových forem

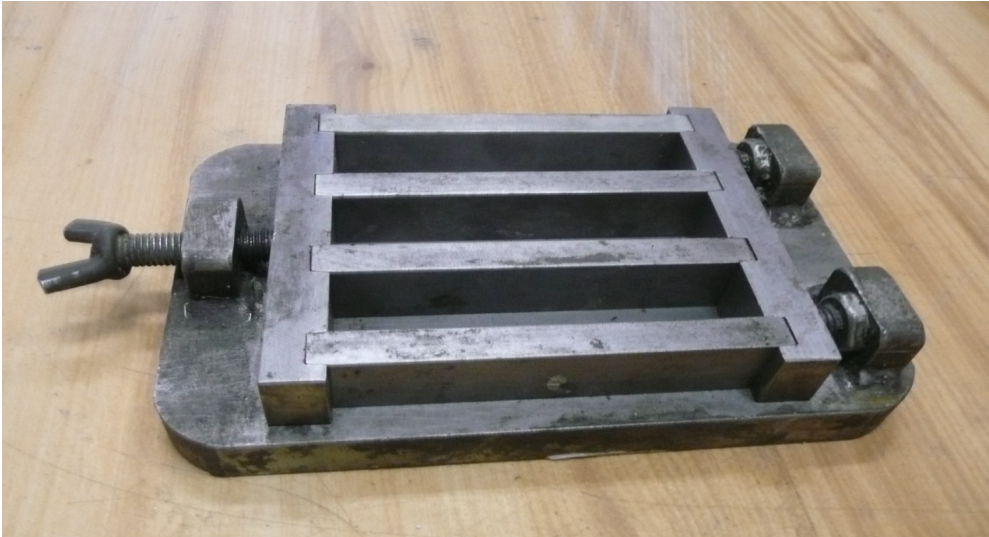
Záměsi vytvořené z kaolínu Sedlec Ia byly odlévány do předpřipravených sádrových forem s vnitřním rozměrem 20 x 25 x 100 milimetrů. Ihned po vyjmutí byla seříznuta horní hrana na výšku 20 mm, která byla deformovaná poklesem povrchu způsobeným odsáním vody sádrovou formou. Takto byly vytvořeny zkušební vzorky, které měly rovné a rovnoběžné stěny.



Obr. 12: Sádrové formy pro odlévání

Lití do ocelových forem

Vzorky vytvářené za použití hlinitanových cementů nemohli být odlévány do sádrových forem, protože bez plastické složky dochází po rychlém odsátí vody sádrovou formou při manipulaci s nimi k poškození, vzorky se drolí a rozpadají, navíc je voda potřebná pro hydrataci hlinitanového cementu. Proto byly pro záměsi s cementem použity ocelové trojformy 20 x 20 x 100 mm.



Obr. 13: Ocelová trojforma

5.2.3.2 Vytváření upravených záměsí

Po vyhodnocení přípravných záměsí byly vytvořeny dvě upravené finální receptury, jedna kaolínová a jedna cementová, z každé receptury se různým způsobem vytváření tři sady vzorků po 6 kusech.

Byly zvoleny tři způsoby vytváření:

- Vytváření z plastického těsta označení A
- Lití do forem označení B
- Lisování z granulátu označení C

Lití do forem bylo stejné jako u přípravných záměsí.

Vytváření z plastického těsta

Z plastického těsta byly vytvořeny jen vzorky z kaolínu, cementové vzorky pochopitelně nemohly vytvářet plastické těsto, proto byly zhotoveny také litím, ale s poloviční konzistencí.

Suché lisování

Lisované vzorky byly vytvořeny z granulátu s vlhkostí 10 %, granulát byl vytvořen protlačováním přes síto s okem 1 mm. Lisovací tlak byl $18 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$. Lisováním byly vytvořeny zkušební vzorky o přibližném rozměru 70 x 70 mm a tloušťce okolo 20 mm. Po vysušení byly rozříznuty diamantovou kotoučovou pilou a tak vznikly zkušební tělesa o přibližném rozměru 35 x 20 x 75 mm.

5.2.4 Sušení

Sušení probíhalo nejprve 3 dny samovolně v laboratorním prostředí, následně byly vzorky vysušeny v sušárně při $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ do ustálené hmotnosti.

5.2.5 Zkoušení výsušků

Na výsušcích byly zkoušeny následující vlastnosti

- Objemová hmotnost
- Pevnost v tahu za ohybu

5.2.5.1 Objemové hmotnost

Objemová hmotnost výsušků byla stanovena z geometrických rozměrů a hmotnosti podle ČSN EN 771 – 1.

5.2.5.2 Pevnost v tahu za ohybu

Pevnost v tahu za ohybu byla stanovena pomocí 3-bodového ohybu podle ČSN EN ISO 10545 – 4.

5.2.6 Výpal

Zkušební vzorky přípravných záměsí se vypalovaly v peci na tři teploty: 1180 °C, 1210 °C a 1240 °C. Všechny tři vypalovací teploty měly stejnou rychlost 10 °C za minutu a výdrž na příslušné maximální teplotě 30 minut. Chlazení zkušebních těles probíhalo samovolně.

Zkušební vzorky upravených receptur byly vypalovány na 1240 °C se stejným režimem výpalu jako vzorky přípravné.

5.2.7 Zkoušky po výpalu

Po výpalu byly na výsušcích zkoušeny tyto vlastnosti:

- Nasákavost
- Zdánlivá pórovitost
- Objemová hmotnost
- Pevnost v tahu za ohybu
- RTG difrakční analýza
- DKTA
- Délkové změny sušením, pálením a celkové u upravených receptur

5.2.7.1 Nasákavost, zdánlivá pórovitost a objemová hmotnost

Objemová hmotnost, nasákavost a zdánlivá pórovitost byly měřeny hydrostatickým vážením podle normy ČSN EN ISO 10545 – 3.

Postup zkoušky:

- Zvážíme vysušený vzorek – získáme hmotnost m_s
- Vzorky necháme nasáknout ve vakuu
- Nasáklé vzorky zvážíme hydrostaticky ve vodě – hmotnost m_{nw}
- Zvážíme nasáklé vzorky na suchu – hmotnost m_n

- Vypočteme hodnoty nasákavosti, objemové hmotnosti a zdánlivé hmotnosti podle vztahů:

$$\text{Nasákavost} = \frac{m_n - m_s}{m_s} \times 100 [\%]$$

$$\text{Zdánlivá pórovitost} = \frac{m_n - m_s}{m_n - m_{nw}} \times 100 [\%]$$

$$\text{Objemová hmotnost} = \frac{m_s}{m_n - m_{nw}} \times \rho_v [kg \cdot m^{-3}], \quad \text{kde } \rho_v \text{ je hustota vody}$$

5.2.7.2 Pevnost v tahu za ohybu

Pevnost v tahu za ohybu byla stanovena pomocí 3-bodového ohybu podle ČSN EN ISO 10545 – 4.

5.2.8 RTG difrakční analýza

RTG difrakční analýza využívá zesilování a zeslabování intenzity RTG paprsku odráženého od zkoušeného materiálu. Zesilování intenzity je závislé na mezimřížkových vzdálenostech, podle kterých můžeme danou krystalickou látku identifikovat.

5.2.9 DKTA

Kontrakčně dilatační termická analýza slouží ke sledování délkových změn závislých na růstu a poklesu teploty během výpalu. Změny mohou být vratné, například modifikační přeměna křemene při $t = 573 \text{ }^\circ\text{C}$, nebo nevratné, například rozklad vápence na CaO a CO₂.

5.3 Přípravné záměsi

Byly vytvořeny dvě skupiny přípravných záměsí, první skupinu tvořily záměsi vytvářeny pomocí plastického pojiva, použit byl kaolín Sedlec Ia.

Druhá skupina záměsí vznikla za použití neplastických pojiv, konkrétně hlinitanových cementů Istra 40 a Almatiss C14M.

Všechny záměsi měly pro snadnější porovnání účinku jednotlivých složek konstantní poměr jednotlivých přísad. Bylo zvoleno 20 % neplastického pojiva, protože následně vyrobené vzorky vykazují nejlepší objemovou hmotnost.

[7]

5.3.1 Receptury

Kombinací všech surovin bylo vytvořeno následujících 12 přípravných receptur.

Tab. 6: Přípravné receptury

Receptura	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Kaolín Sedlec Ia	20%	-	20%	-	-	-	-	20%	-	-	20%	-
cement Almatiss C 14	-	20%	-	20%	20%	-	-	-	20%	-	-	20%
Cement Istra 40	-	-	-	-	-	20%	20%	-	-	20%	-	-
živec Ž75K13 E	30%	30%	30%	30%	30%	30%	--	-	-	30%	-	-
živec Ž80NaCa40 C	-	-	-	-	-	-	30%	30%	30%	-	-	--
kostní popel	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30%	30%
písek ST9	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%
hexametafosfát sodný	-	-	0,35%	0,35%	-	0,35%	-	0,35%	0,35%	-	0,35%	0,35%
Sika VisoCrete 1035	-	-	-	-	0,35%	-	0,35%	-	-	0,35%	-	-
vodní součinitel	2,12	2,00	1,33	1,47	1,70	1,70	1,59	1,12	1,54	1,50	1,94	1,49

5.3.2 Konzistence

Konzistence přípravných záměsí byla určena pomocí rozlití na střešacím stolku.

Tab. 7: Hodnoty rozlití přípravných záměsí

Záměs	Rozlití [mm]	Záměs	Rozlití [mm]
A	240	G	245
B	245	H	235
C	255	I	235
D	255	J	245
E	245	K	230
F	230	L	220

5.3.3 Vlastnosti výsušků

U vysušených vzorků byly zjišťovány následující vlastnosti:

- Objemová hmotnost
- Pevnost v tahu za ohybu



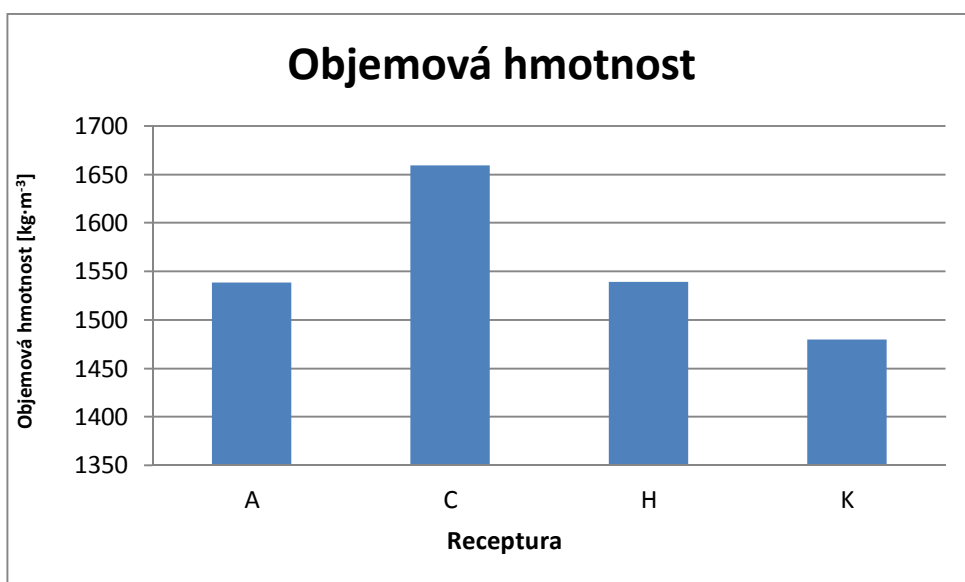
Obr. 14: Výsušky záměsí A až G

5.3.3.1 Objemová hmotnost

Sedlec Ia

Tab. 8: Objemová hmotnost receptur na bázi kaolínu

Receptura	Objemová hmotnost [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
A (kaolín, K – živec)	1539
C (kaolín, K – živec, HMFS)	1660
H (kaolín, NaCa – živec, HMFS)	1539
K (kaolín, kostní popel, HMFS)	1480



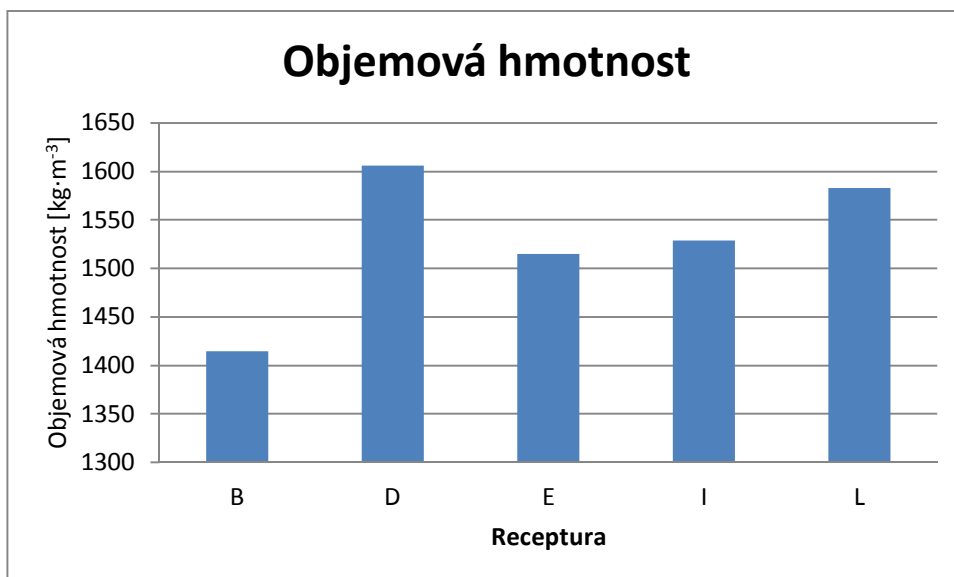
Graf 6: Objemová hmotnost receptur na bázi kaolínu

Je jasně patrný rozdíl mezi objemovou hmotností receptury A bez použití ztekucovadel a recepturou C, která byla totožná jako záměs A, jen s přidavkem 0,35 % hexametafosforečnanu sodného. Jeho přidavek zvýšil objemovou hmotnost o téměř 8 %.

Almatis C14M

Tab. 9: Objemová hmotnost receptur na bázi cementu Almatis

Receptura	Objemová hmotnost [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
B (Almatis, K – živec)	1415
D (Almatis, K – živec, HMFS)	1606
E (Almatis, K – živec, Sika)	1515
I (Almatis, NaCa – živec, HMFS)	1529
L (Almatis, kostní popel, HMFS)	1583



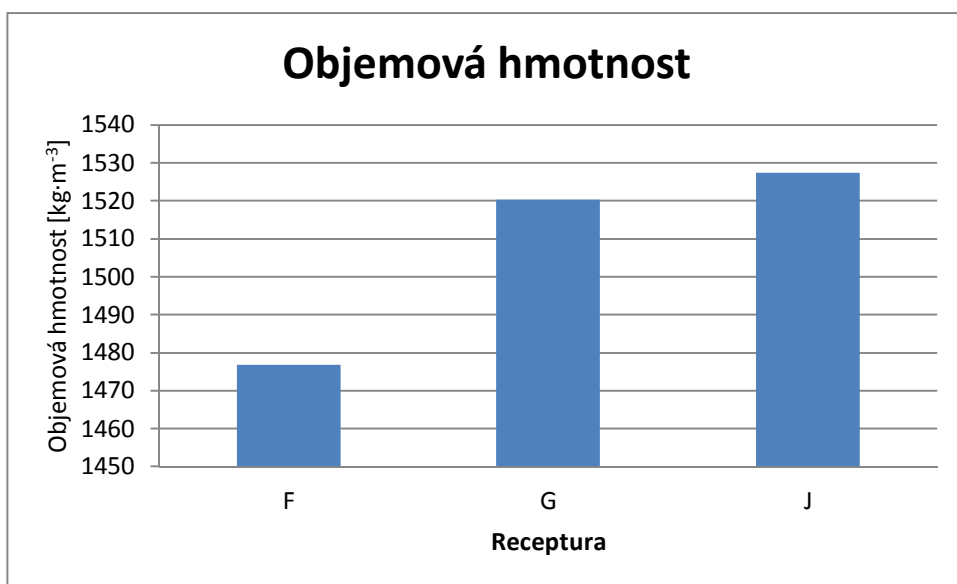
Graf 7: Objemová hmotnost receptur na bázi cementu Almatis

Pro recepturu B nebylo použito žádných ztekucovadel, pro recepturu D bylo použito Hexametafosforečnanu sodného, pro recepturu E plastifikátor. Je patrné, že účinnost HMFS je oproti plastifikátoru Sika téměř dvojnásobná.

Istra 40

Tab. 10 Objemová hmotnost vzorků na bázi cementu Istra

Receptura	Objemová hmotnost [kg·m ⁻³]
F (Istra, K – živec, HMFS)	1477
G (Istra, NaCa – živec, Sika)	1520
J (Istra, K – živec, Sika)	1527



Graf 8: Objemová hmotnost vzorků na bázi cementu Istra

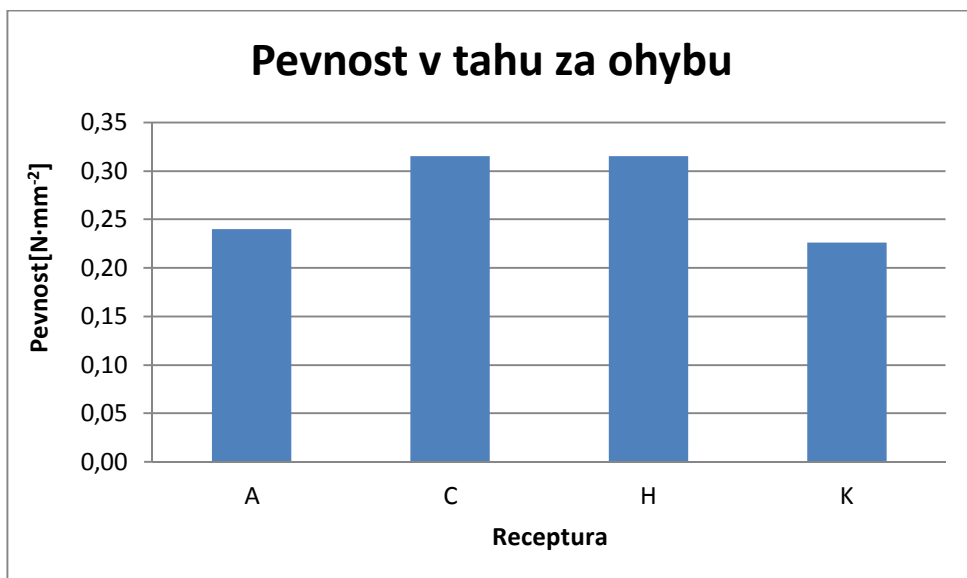
Pro recepturu F byl použit HMFS, pro shodnou recepturu G plastifikátor Sika, je vidět, že na rozdíl od cementu Almatiss cementem Istra má na redukci vody a vyšší objemovou hmotnost mnohem příznivější vliv. Pro záměs J byl použit jiný živec (sodno- vápenatý), proto nelze přímo srovnávat.

5.3.3.2 Pevnost v tahu za ohybu

Sedlec Ia

Tab. 11 Pevnost v tahu za ohybu receptur na bázi kaolínu

Receptura	Pevnost v tahu za ohybu [N·mm ⁻²]
A (kaolín, K – živec)	0,24
C (kaolín, K – živec, HMFS)	0,32
H (kaolín, NaCa – živec, HMFS)	0,32
K (kaolín, kostní popel, HMFS)	0,23



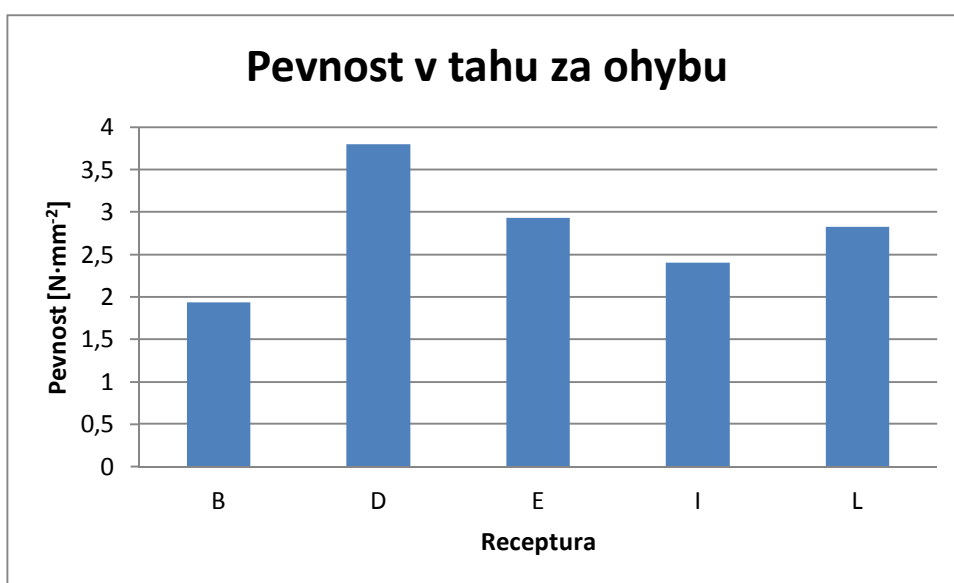
Graf 9 Pevnost v tahu za ohybu receptur na bázi kaolínu

Na porovnání hodnot pevnosti v tahu za ohybu mezi recepturami A a C je patrné, že přídavek ztekucovadla má pozitivní vliv nejen na objemovou hmotnost, ale také na pevnost.

Almatis C14M

Tab. 12 Pevnost v tahu za ohybu receptur na bázi cementu Almatis

Receptura	Pevnost v tahu za ohybu [N·mm ⁻²]
B (Almatis, K – živec)	1,94
D (Almatis, K – živec, HMFS)	3,80
E (Almatis, K – živec, Sika)	2,93
I (Almatis, NaCa – živec, HMFS)	2,40
L (Almatis, kostní popel, HMFS)	2,83



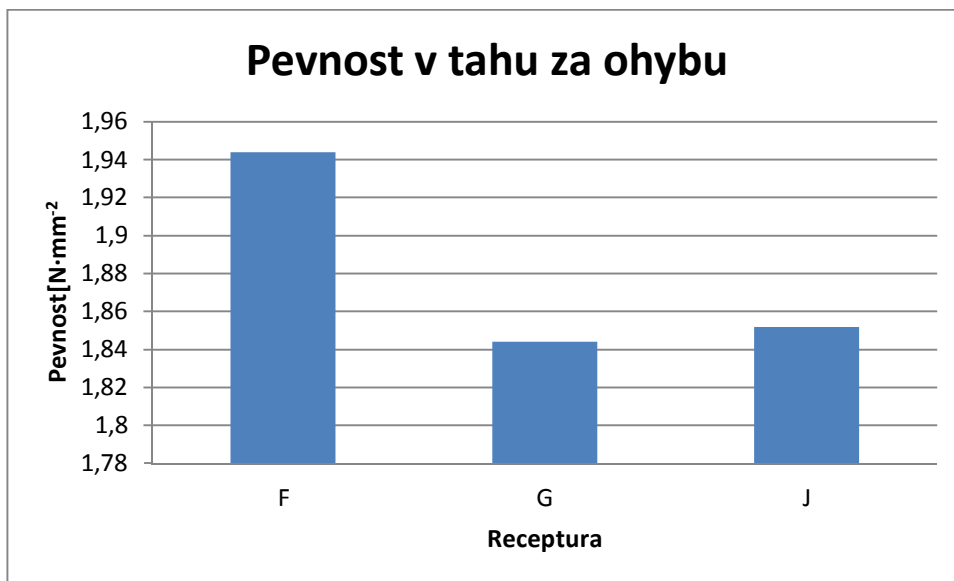
Graf 10 Pevnost v tahu za ohybu receptur na bázi cementu Almatis

Vývoj pevností v tahu za ohybu receptur založených na cementu Almatis má podobný průběh, jako jejich objemové hmotnosti. Receptura D má nejvyšší objemovou hmotnost a také nejvyšší pevnost v tahu za ohybu (3,8 N·mm⁻²), to je způsobeno účinným snížením záměsové vody, tím snížení pórovitosti a zvýšení pevnost. U všech receptur z cementu Almatis jsou pevnosti v tahu za ohyb u vysušených vzorků významně vyšší než u kaolínových.

Istra 40

Tab. 13 Pevnost v tahu za ohybu receptur na bázi cementu Istra

Receptura	Pevnost v tahu za ohybu [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$]
F (Istra, K – živec, HMFS)	1,94
G (Istra, NaCa – živec, Sika)	1,84
J (Istra, K – živec, Sika)	1,85



Graf 11 Pevnost v tahu za ohybu receptur na bázi cementu Istra

Na rozdíl od záměsí s cementem Almatiss, u vzorků s cementem Istra poměry pevností neodpovídají objemovým hmotnostem, receptura F má nejvyšší pevnost a současně nejnižší objemovou hmotnost. Všechny receptury z cementu Istra mají více než dvojnásobnou pevnost v tahu za ohybu ($1,84 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ u receptury G oproti $0,88 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ receptury A) než receptury založené na kaolínové bázi.

5.3.4 Vlastnosti po výpalu

Na zkušebních vzorcích byly po výpalu měřeny následující vlastnosti:

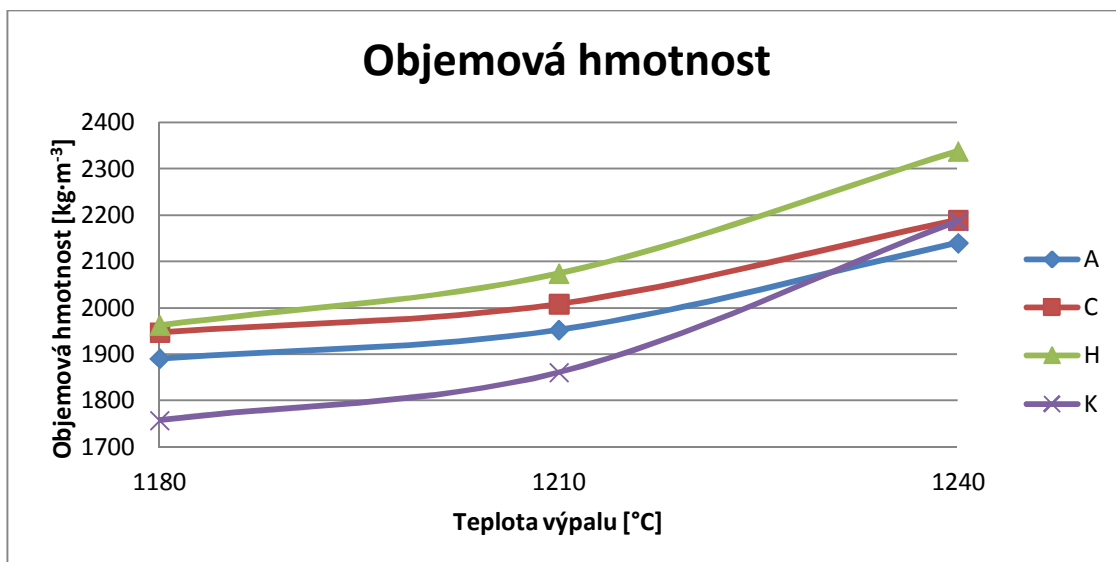
- Objemová hmotnost
- Nasákavost
- Zdánlivá pórovitost
- Pevnost v tahu za ohybu
- Mineralogické složení metodou RTG difrakční analýzy
- Délkové změny pomocí DKTA

5.3.4.1 Objemová hmotnost

Sedlec Ia

Tab. 14 Objemové hmotnosti receptur s kaolínem v závislosti na teplotě výpalu

Objemová hmotnost [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]			
Receptura	Teplota výpalu [$^{\circ}\text{C}$]		
	1180	1210	1240
A (kaolín, K – živec)	1891	1952	2140
C (kaolín, K – živec, HMFS)	1948	2009	2189
H (kaolín, NaCa – živec, HMFS)	1963	2074	2337
K (kaolín, kostní popel, HMFS)	1757	1860	2187



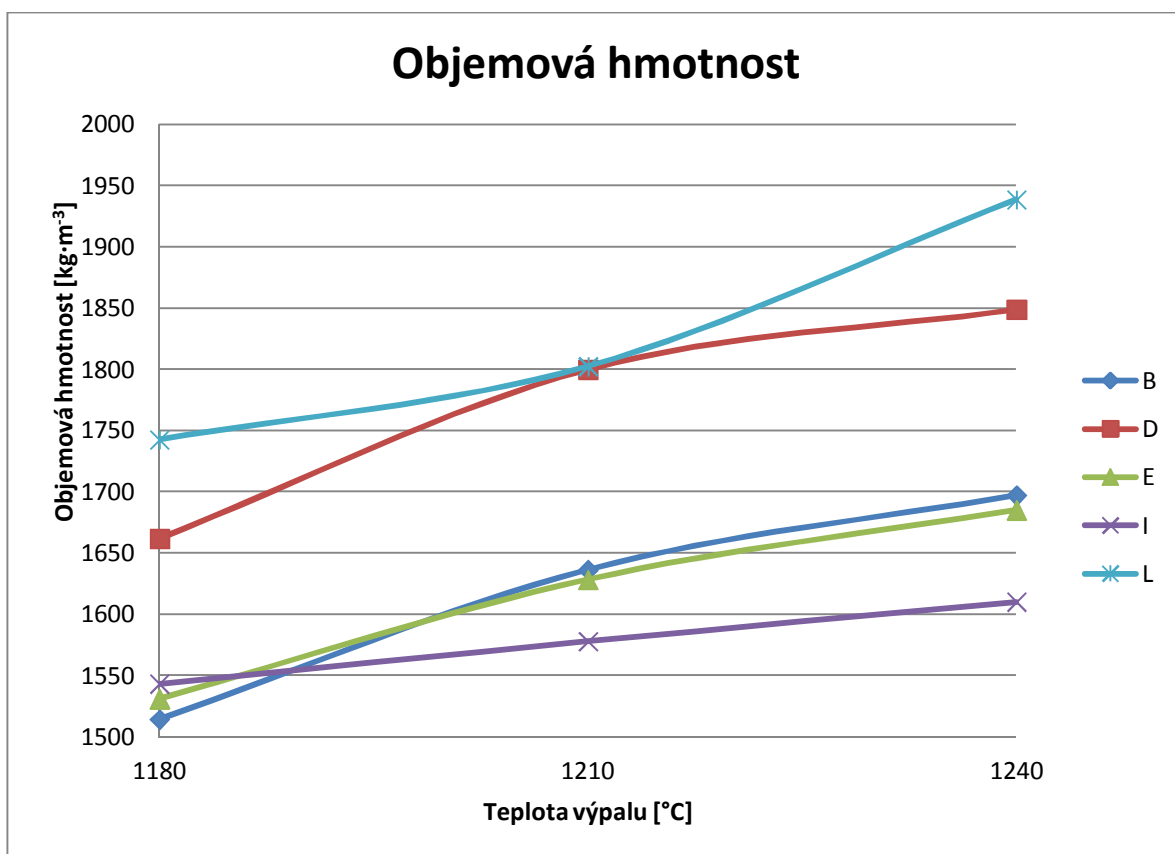
Graf 12 Tab. 14 Objemové hmotnosti receptur s kaolínem v závislosti na teplotě výpalu

Všechny receptury zvyšovaly svoji objemovou hmotnost s rostoucí teplotou výpalu. Nejvyšší objemové hmotnosti dosáhla receptura H ($2337 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), avšak nejvíce se zvýšila objemová hmotnost mezi teplotou 1180 °C a 1240 °C u receptury K (o $430 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), to značí, že u ní došlo k nejlepšímu slinování.

Almatis C14M

Tab. 15 Objemové hmotnosti receptur s cementem Almatis v závislosti na teplotě výpalu

Receptura	Objemová hmotnost [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]		
	Teplota výpalu [$^{\circ}\text{C}$]		
	1180	1210	1240
B (Almatis, K – živec)	1514	1636	1697
D (Almatis, K – živec, HMFS)	1662	1800	1849
E (Almatis, K – živec, Sika)	1531	1628	1685
I (Almatis, NaCa – živec, HMFS)	1543	1578	1610
L (Almatis, kostní popel, HMFS)	1743	1802	1939



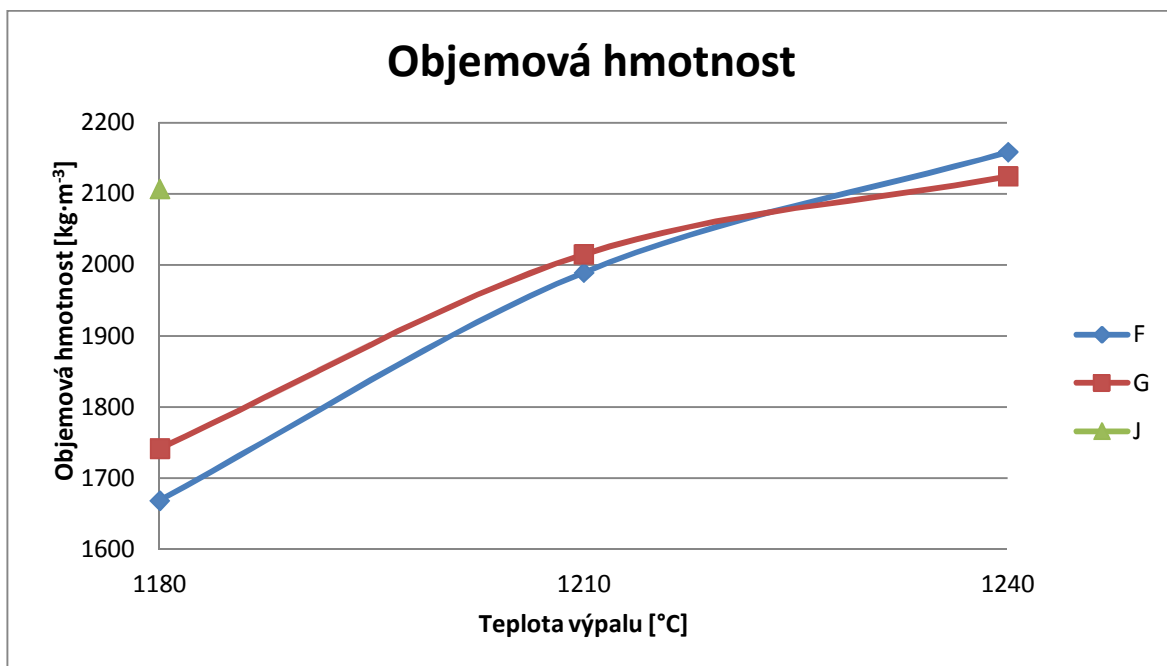
Graf 13 Objemové hmotnosti receptur s cementem Almatiss v závislosti na teplotě výpalu

U všech receptur došlo s rostoucí teplotou výpalu ke zvýšení objemové hmotnosti. Nejvyšší objemové hmotnosti dosáhla při teplotě výpalu 1240 °C receptura L ($1939 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), nejnižší receptura I ($1543 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), současně došlo u receptury I k nejmenšímu zvýšení objemové hmotnosti v rozmezí vypalovacích teplot (pouze o $67 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Žádná z receptur nedosáhla přes objemové hmotnosti přes $2000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, kterou překonaly všechny receptury obsahující kaolín.

Istra 40

Tab. 16 Objemové hmotnosti receptur s cementem Istra v závislosti na teplotě výpalu

Objemová hmotnost [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]			
Receptura	Teplota výpalu [$^{\circ}\text{C}$]		
	1180	1210	1240
F (Istra, K – živec, HMFS)	1668	1989	2159
G (Istra, NaCa – živec, Sika)	1742	2015	2125
J (Istra, K – živec, Sika)	2107	-	-



Graf 14 Objemové hmotnosti receptur s cementem Istra v závislosti na teplotě výpalu

Nejvyšší objemové hmotnosti $2159 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ dosáhla receptura F, ta současně dosáhla nejvyššího zvýšení objemové hmotnosti v rozsahu vypalovacích teplot (o $491 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Receptura J dosáhla velmi vysoké objemové hmotnosti $2107 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (což je více než všechny receptury obsahující cement

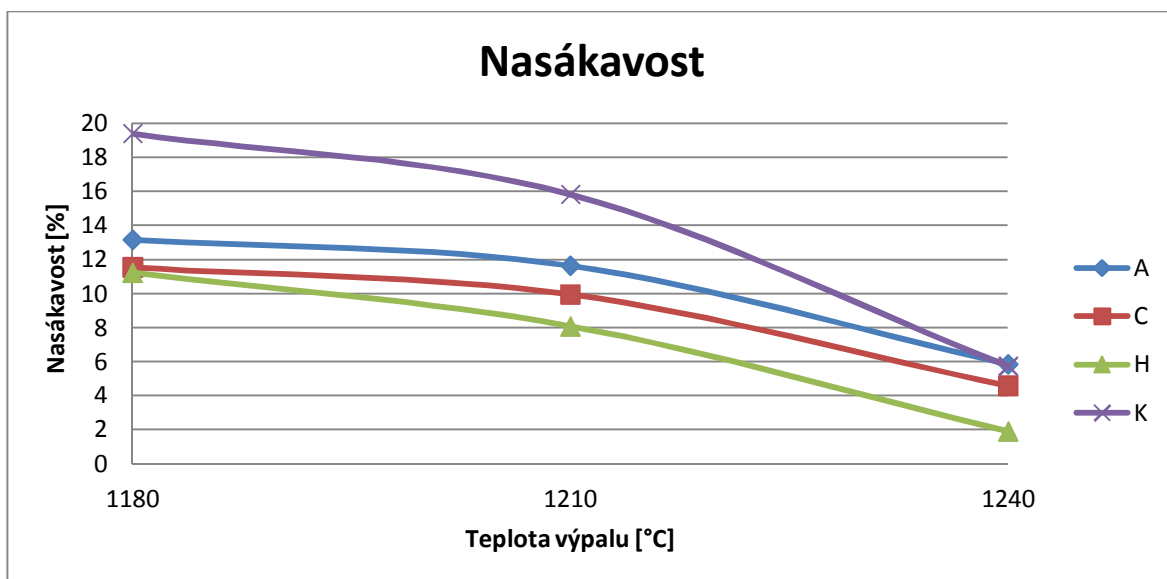
Almatis při nejvyšší teplotě 1240 °C) už při teplotě 1180 °C, na vyšší teploty už nemohla být vypalována, protože docházelo k příliš velkému slinutí a poškozování zkušebních těles.

5.3.4.2 Nasákavost

Sedlec Ia

Tab. 17 Nasákavost receptur s kaolínem v závislosti na teplotě výpalu

Nasákavost [%]			
Receptura	Teplota výpalu [°C]		
	1180	1210	1240
A (kaolín, K – živec)	13,2	11,6	5,9
C (kaolín, K – živec, HMFS)	11,5	10,0	4,6
H (kaolín, NaCa – živec, HMFS)	11,2	8,1	1,9
K (kaolín, kostní popel, HMFS)	19,4	15,8	5,7



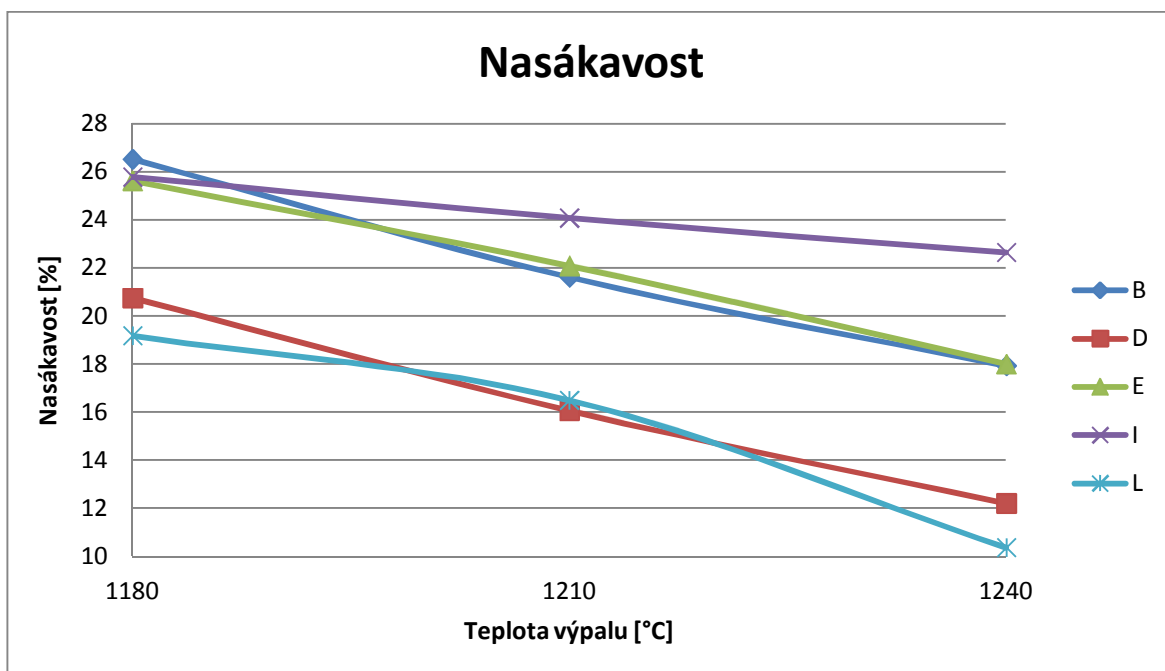
Graf 15 Nasákavost receptur s kaolínem v závislosti na teplotě výpalu

Nasákavost přesně podle předpokladu s rostoucí teplotou výpalu klesá, nejnižší nasákavost, která značí dobré slinutí, vykazují zkušební vzorky receptury H (1,9 %).

Almatis C12M

Tab. 18 Nasákavost receptur s cementem Almatis v závislosti na teplotě výpalu

Receptura	Nasákavost [%]		
	Teplota výpalu [°C]		
	1180	1210	1240
B (Almatis, K – živec)	26,5	21,6	17,9
D (Almatis, K – živec, HMFS)	20,7	16,1	12,2
E (Almatis, K – živec, Sika)	25,6	22,1	18,0
I (Almatis, NaCa – živec, HMFS)	25,8	24,1	22,6
L (Almatis, kostní popel, HMFS)	19,2	16,5	10,4



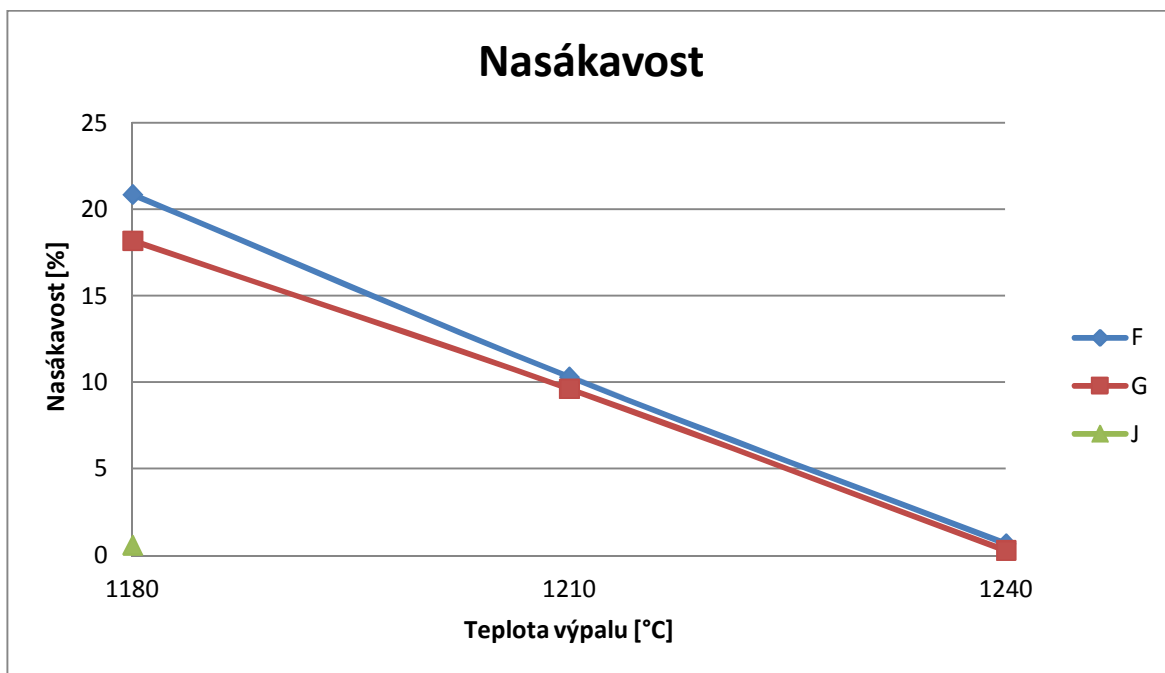
Graf 16 Nasákavost receptur s cementem Almatis v závislosti na teplotě výpalu

Přestože s rostoucí teplotou u všech receptur s cementem Almatís nasákavost klesá, zdaleka nedosahuje hodnot receptur s použitím kaolínu. Při teplotě 1240 °C má nejlepší receptura L s cementem nasákavost 10,4 %, ale nejhorší kaolínová receptura A má nasákavost 5,9 %.

Istra 40

Tab. 19 Nasákavost receptur s cementem Istra v závislosti na teplotě výpalu

Nasákavost [%]			
Receptura	Teplota výpalu [°C]		
	1180	1210	1240
F (Istra, K – živec, HMFS)	20,9	10,3	0,7
G (Istra, NaCa – živec, Sika)	18,2	9,6	0,3
J (Istra, K – živec, Sika)	0,6	-	-



Graf 17 Nasákavost receptur s cementem Istra v závislosti na teplotě výpalu

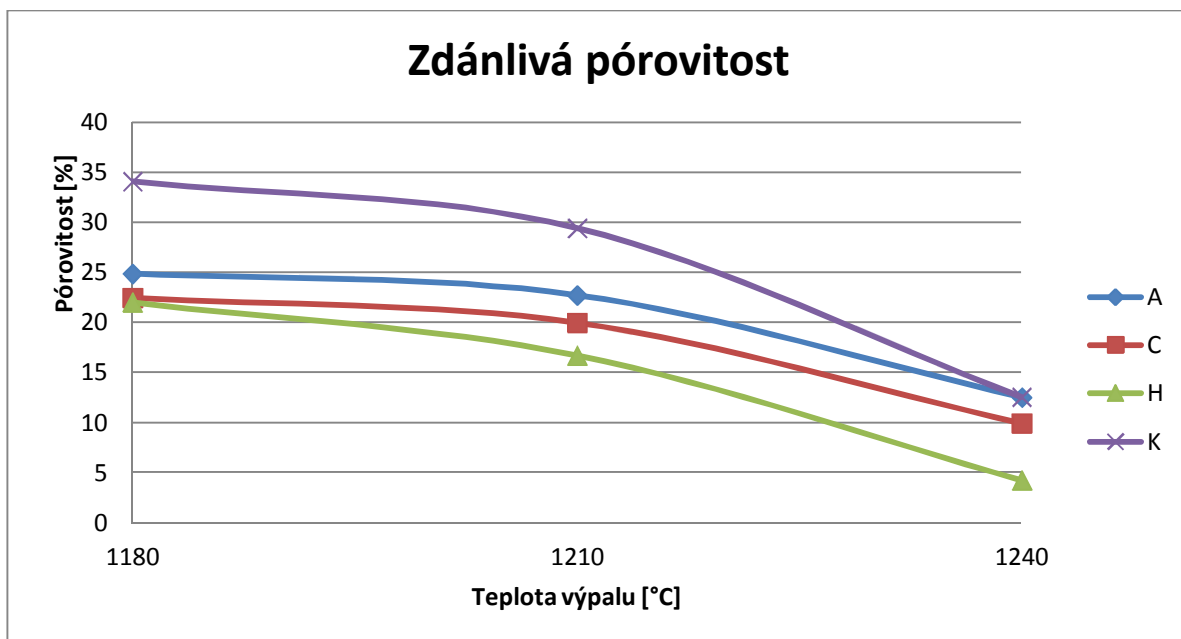
Zkušební vzorky vyrobené receptur obsahujících cement Istra dosahovaly velmi dobrých hodnot nasákavosti, což ukazuje na velmi dobré slinutí střepe. Nejnižší nasákavosti dosáhly při teplotě 1240 °C zkušební vzorky receptury G, konkrétně 0,3 %. Ovšem receptura J vykazuje nasákavost 0,6 % už při 1180 °C. Receptury založené na cementu Istra mají nejlepší nasákavost ze všech ostatních receptur.

5.3.4.3 Pórovitost

Sedlec Ia

Tab. 20 Zdánlivá pórovitost receptur s kaolínem v závislosti na teplotě výpalu

Zdánlivá pórovitost [%]			
Receptura	Teplota výpalu [°C]		
	1180	1210	1240
A (kaolín, K – živec)	24,9	22,7	12,5
C (kaolín, K – živec, HMFS)	22,5	20,0	9,9
H (kaolín, NaCa – živec, HMFS)	22,0	16,7	4,2
K (kaolín, kostní popel, HMFS)	34,1	29,4	12,5



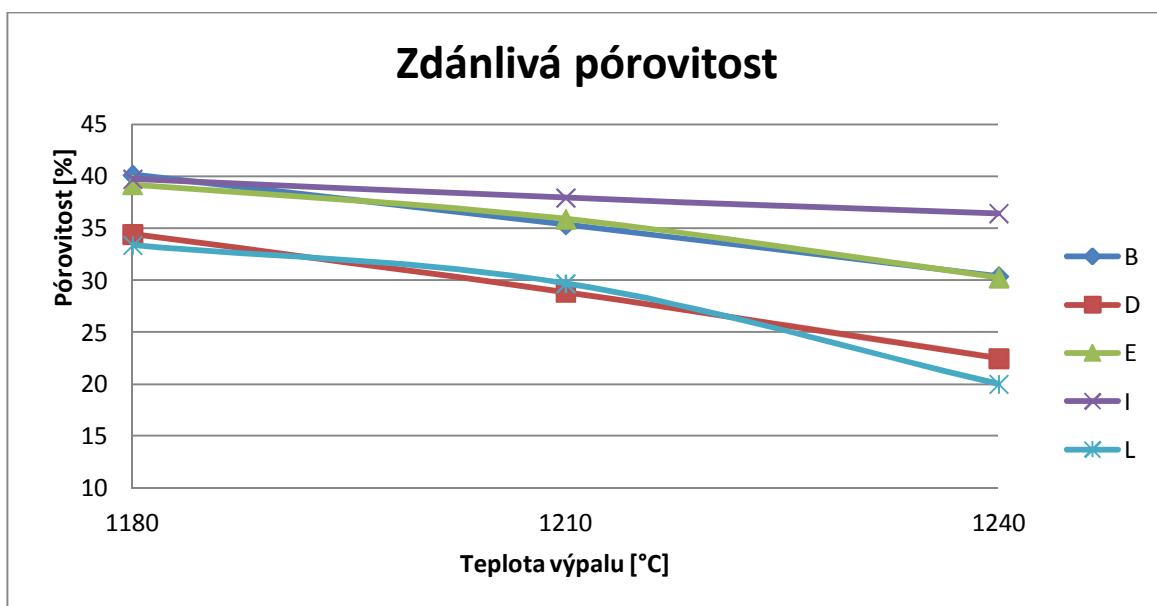
Graf 18 Zdánlivá pórovitost receptur s kaolínem v závislosti na teplotě výpalu

Zdánlivá pórovitost klesá s rostoucí teplotou výpalu. Nejlepší hodnoty z kaolínových záměsí dosahuje receptura H s pórovitostí 4,2 %.

Almatis C14M

Tab. 21 Zdánlivá pórovitost receptur cementem Almatis v závislosti na teplotě výpalu

Receptura	Zdánlivá pórovitost [%]		
	Teplota výpalu [°C]		
	1180	1210	1240
B (Almatis, K – živec)	40,2	35,4	30,4
D (Almatis, K – živec, HMFS)	34,5	28,9	22,5
E (Almatis, K – živec, Sika)	39,2	35,9	30,3
I (Almatis, NaCa – živec, HMFS)	39,8	38,0	36,5
L (Almatis, kostní popel, HMFS)	33,4	29,7	20,1



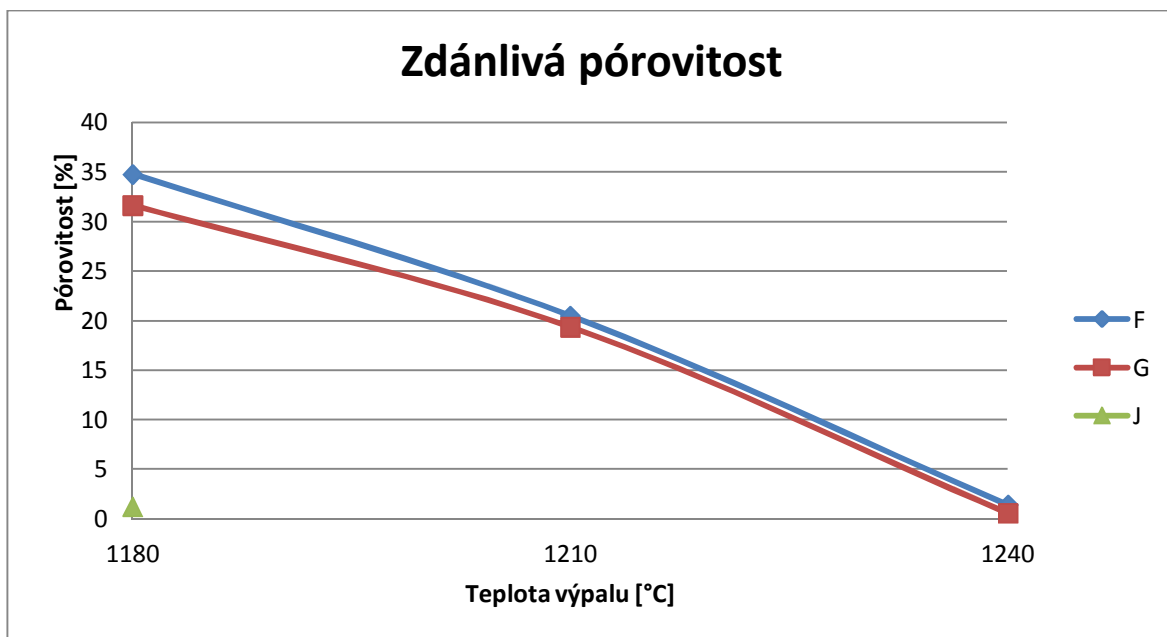
Graf 19 Zdánlivá pórovitost receptur cementem Almatis v závislosti na teplotě výpalu

Zdánlivá pórovitost klesá s teplotou výpalu jen pozvolna, nejlepší hodnoty dosahuje při 1240 °C receptura L (20,5 %), to je ale stejně téměř dvakrát více než nejhorší z receptur s kaolínem (K, A obě shodně 12,5%).

Istra 40

Tab. 22 Zdánlivá pórovitost receptur cementem Istra v závislosti na teplotě výpalu

Zdánlivá pórovitost [%]			
Receptura	Teplota výpalu [°C]		
	1180	1210	1240
F (Istra, K – živec, HMFS)	34,8	20,5	1,5
G (Istra, NaCa – živec, Sika)	31,7	19,4	0,6
J (Istra, K – živec, Sika)	1,3	-	-



Graf 20 Zdánlivá pórovitost receptur cementem Istra v závislosti na teplotě výpalu

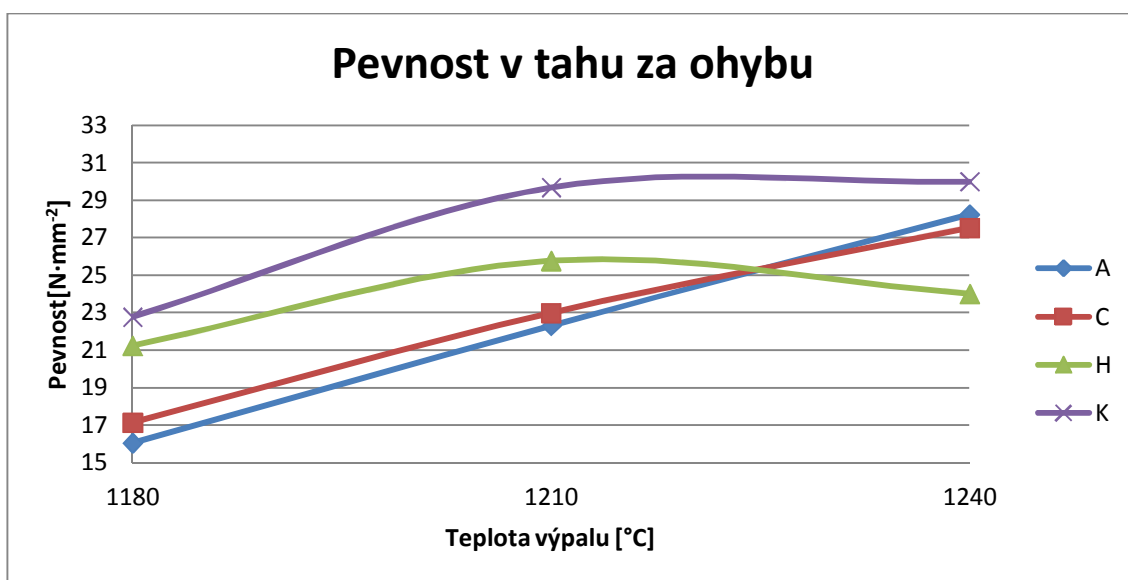
Receptury s obsahem cementu Istra dosahují vynikajících hodnot, receptura J má zdánlivou pórovitost 1,6 % už při 1180 °C, absolutně nejnižší pórovitost ze všech zkoušených receptur vykazuje při 1240 °C receptura G, konkrétně 0,6 %.

5.3.4.4 Pevnost v tahu za ohybu

Sedlec Ia

Tab. 23 Pevnost v tahu za ohybu receptur s kaolínem v závislosti na teplotě výpalu

Pevnost v tahu za ohybu [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$]			
Receptura	Teplota výpalu [$^{\circ}\text{C}$]		
	1180	1210	1240
A (kaolín, K – živec)	16,0	22,3	28,2
C (kaolín, K – živec, HMFS)	17,1	23,0	27,5
H (kaolín, NaCa – živec, HMFS)	21,2	25,8	24,0
K (kaolín, kostní popel, HMFS)	22,8	29,7	30,0



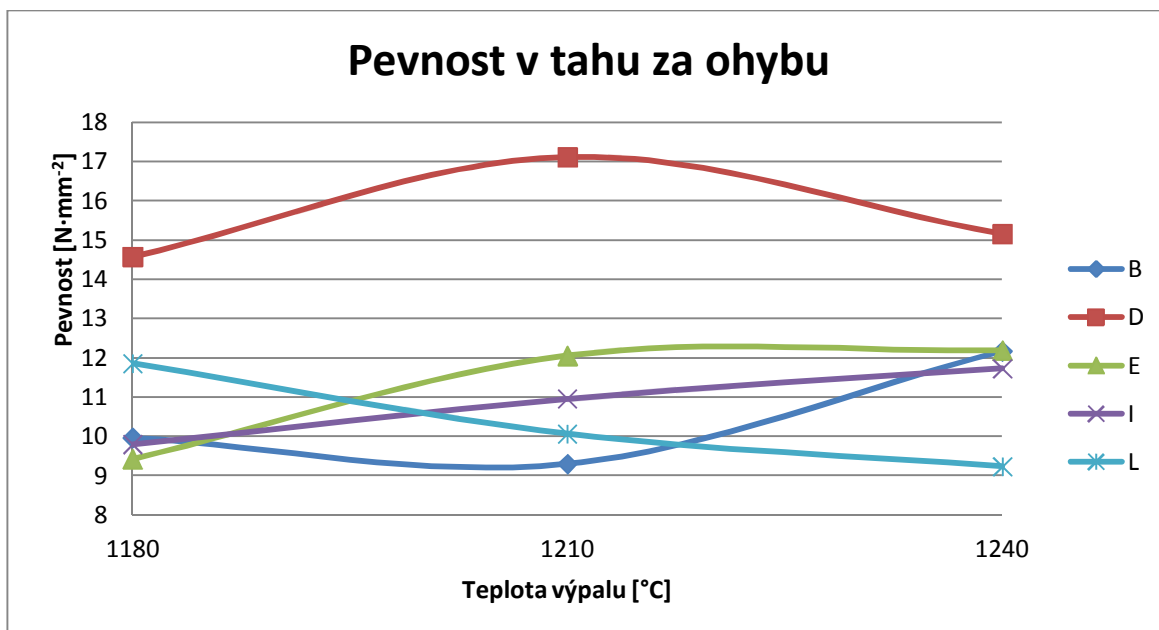
Graf 21 Pevnost v tahu za ohybu receptur s kaolínem v závislosti na teplotě výpalu

U všech receptur se pevnost v tahu za ohybu zvyšovala. Výjimkou je receptura H, u které došlo mezi teplotami 1210 °C a 1240 °C k poklesu o 1,8 N·mm⁻². Nejvyšší pevnosti dosahuje receptura K, která má při 1210 °C pevnost 29,7 N·mm⁻² při 1240 °C se ještě mírně zvyšuje na 30 N·mm⁻². Nejvíce se v rozsahu vypalovacích teplot zvýšila pevnost vzorů receptury A, a to o 12,2 N·mm⁻².

Almatis C14M

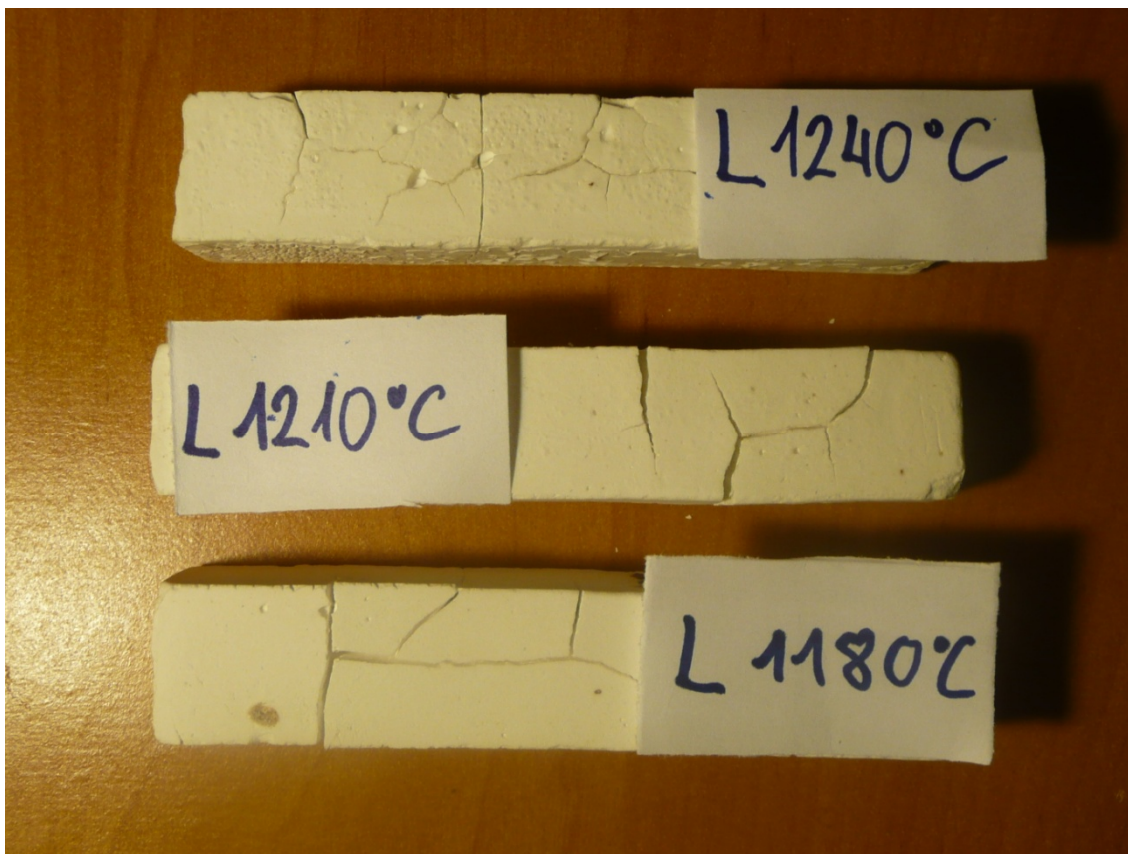
Tab. 24 Pevnost v tahu za ohybu receptur s cementem Almatis v závislosti na teplotě výpalu

Pevnost v tahu za ohybu [N·mm ⁻²]			
Receptura	Teplota výpalu [°C]		
	1180	1210	1240
B (Almatis, K – živec)	10,0	9,3	12,2
D (Almatis, K – živec, HMFS)	14,6	17,1	15,2
E (Almatis, K – živec, Sika)	9,4	12,1	12,2
I (Almatis, NaCa – živec, HMFS)	9,8	11,0	11,7
L (Almatis, kostní popel, HMFS)	11,9	10,1	9,2



Graf 22 Pevnost v tahu za ohybu receptur s cementem Almatix v závislosti na teplotě výpalu

Nejvyšší pevnosti dosahuje receptura D při teplotě výpalu 1210 °C 17,1 N·mm⁻², při dalším zvyšování vypalovací teploty její pevnost snižuje na 15,2 N·mm⁻², i tak je to ale nejvíce než u ostatních receptur s cementem Almatix při teplotě 1240 °C. Pevnost receptury L s rostoucí teplotou klesá až na 9,2 N·mm⁻², všechny zkušební vzorky vyrobené podle receptury L byly po výpalu velmi popraskané a poškozené, to bylo pravděpodobně způsobeno nedostatečným vysušením před výpalem.

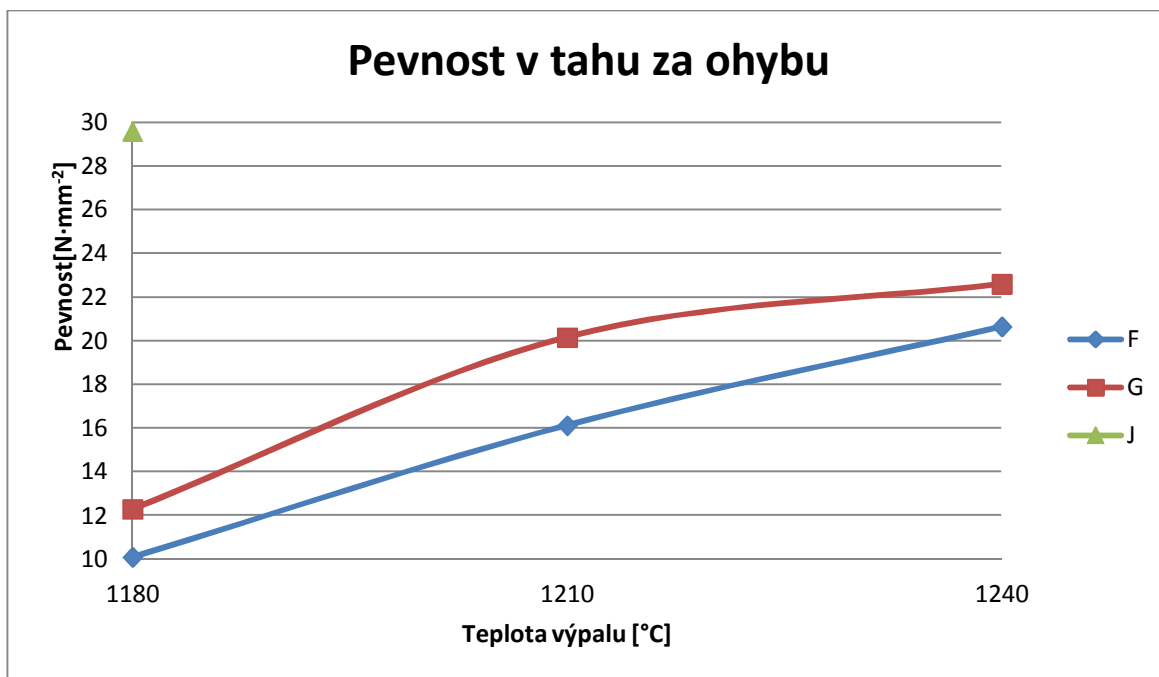


Obr. 15 Poškození vzorků receptury L při výpalu na všechny tři teploty.

Istra 40

Tab. 25 Pevnost v tahu za ohybu rezeptur s cementem Istra v závislosti na teplotě výpalu

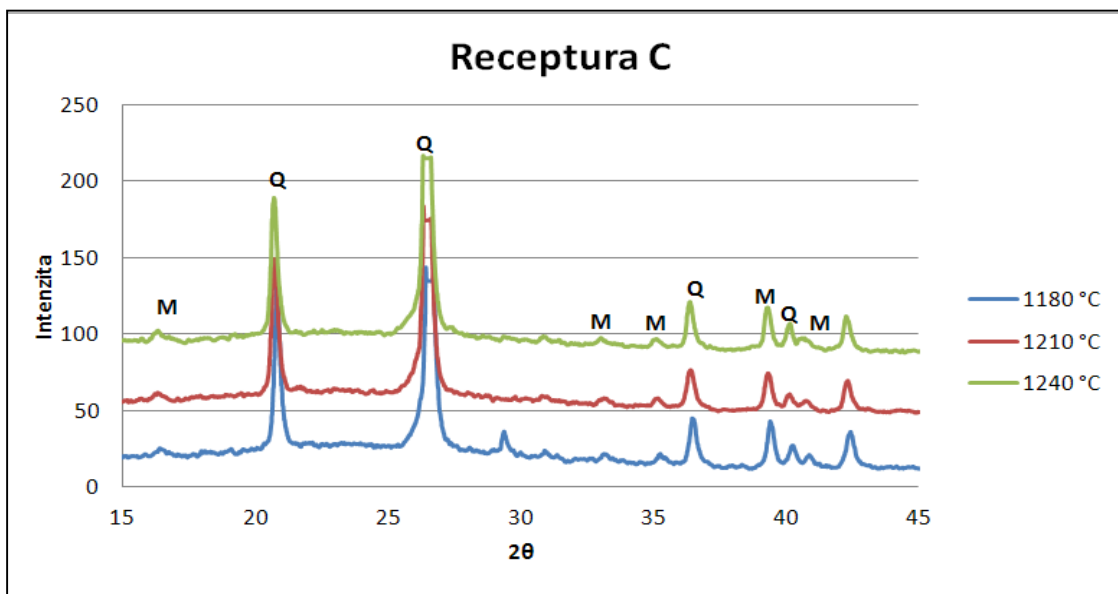
Pevnost v tahu za ohybu [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$]			
Receptura	Teplota výpalu [$^{\circ}\text{C}$]		
	1180	1210	1240
F (Istra, K – živec, HMFS)	10,1	16,1	20,6
G (Istra, NaCa – živec, Sika)	12,3	20,2	22,6
J (Istra, K – živec, Sika)	29,6	-	-



Graf 23 Pevnost v tahu za ohybu receptur s cementem Istra v závislosti na teplotě výpalu

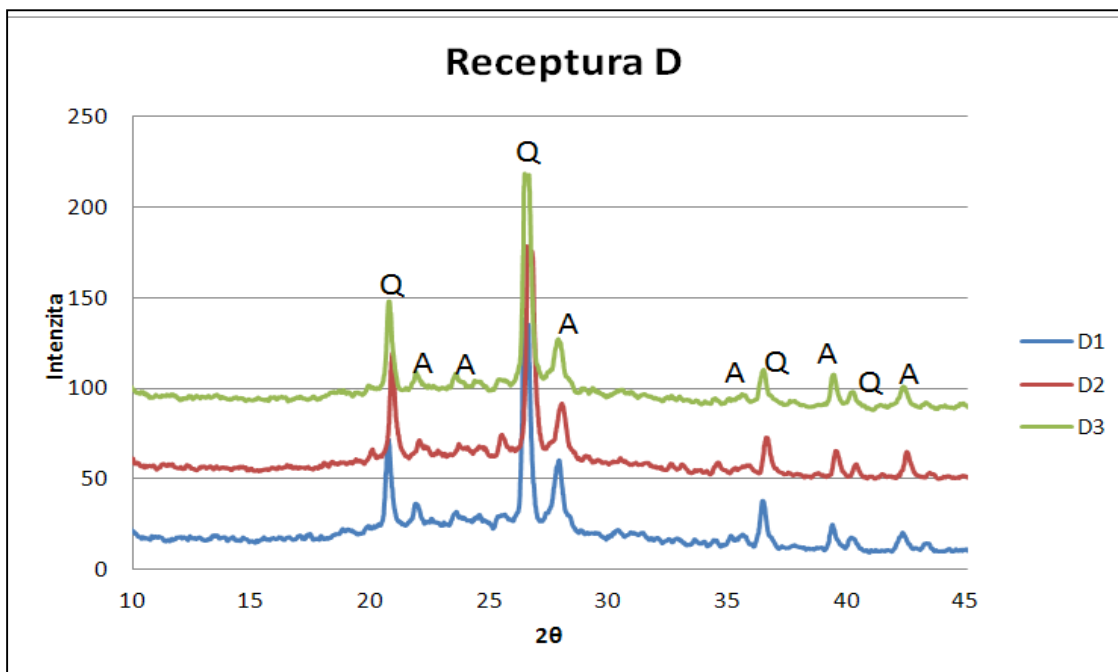
Při teplotě 1240 °C má nejvyšší pevnost receptura G (22,6 N·mm⁻²), ovšem zkušební vzorky vyrobené podle receptury J dosahují pevnosti až 29,6 N·mm⁻² už při teplotě 1180 °C. To je při této teplotě absolutně nejlepší ze všech připravovaných receptur.

5.3.4.5 Mineralogické složení pomocí RTG



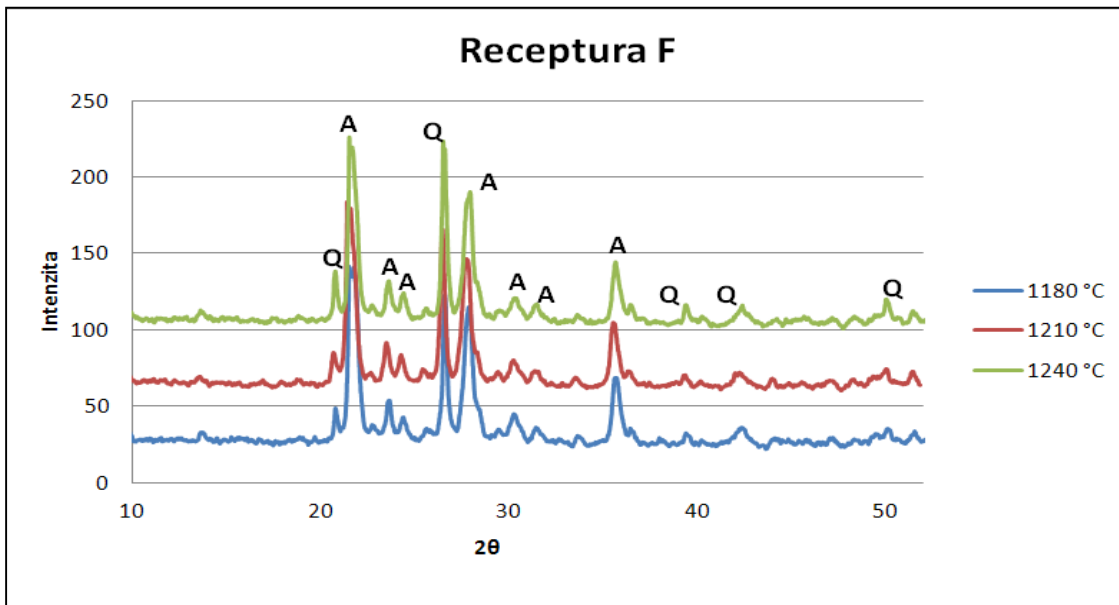
Graf 24 RTG analýzy, receptura C, Q – křemen, M – mullit

RTG analýza receptury C ukazuje, že vznikl klasický střep mullitové keramiky. Obsahuje jen křemen a mullit.



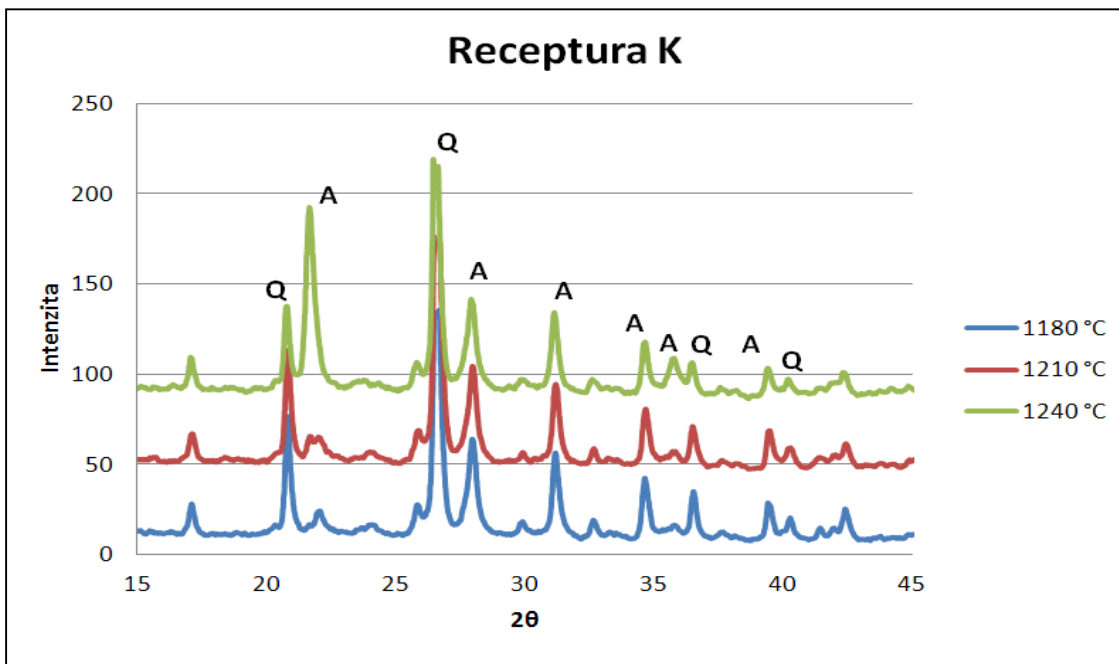
Graf 25 RTG analýza receptury D; D1 – 1180 °C, D2 – 1210 °C, D3 – 1240 °C, Q – křemen, A – anortit.

Z RTG analýzy je zřejmé, že anortit sice vzniká, ale není hlavní krystalickou fází, tou je křemen.



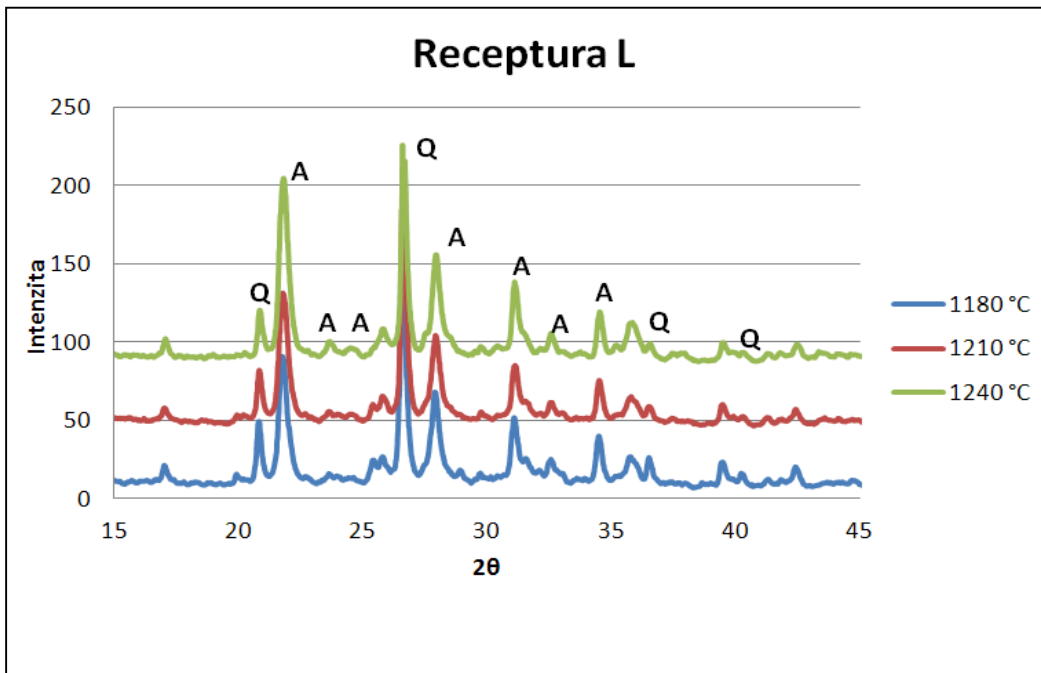
Graf 26: RTG analýza receptury F; A – anortit Q – křemen

Je patrné, že anortit tvoří hlavní krystalickou fází. Je přítomen už od teploty výpalu 1180 °C.

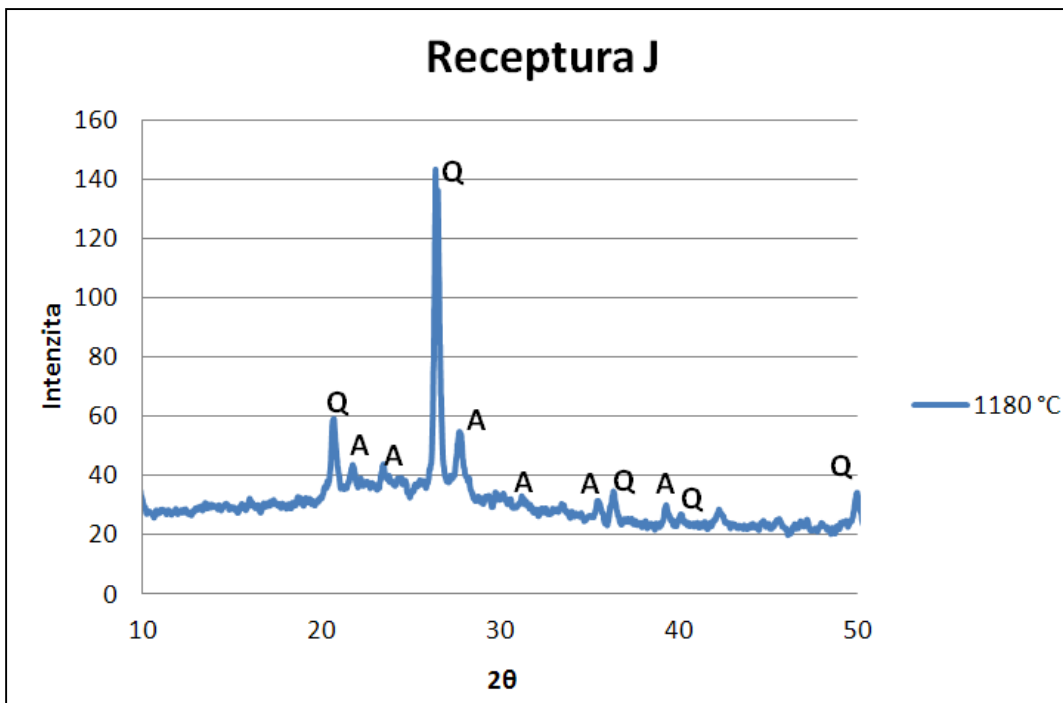


Graf 27: RTG analýza receptury K; A – anortit Q – křemen

Anortit vzniká pomalu už při 1180 °C, s rostoucí teplotou výpalu se jeho intenzita výskytu zvětšuje.



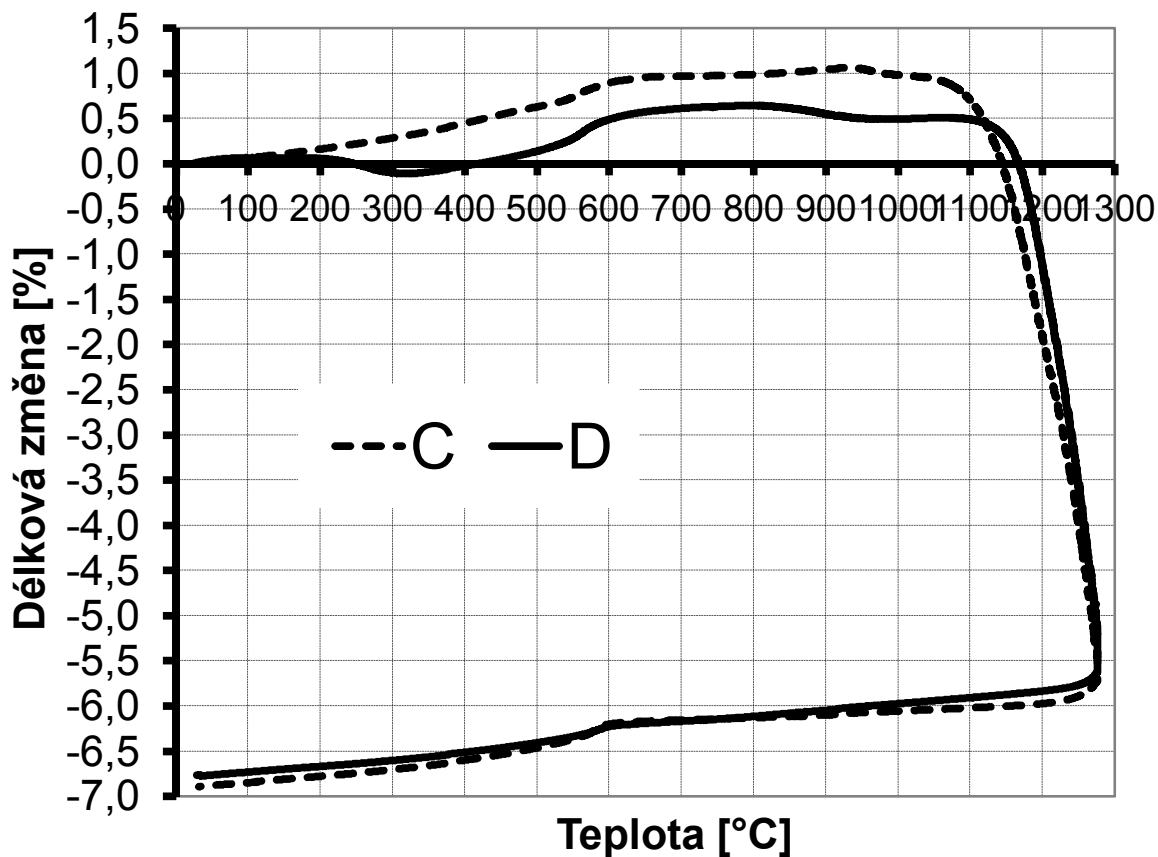
Graf 28: RTG analýza receptury L; A – anortit Q – křemen Anortit vzniká už při teplotě 1180 °C, další přítomnou krystalickou fází je křemen.



Graf 29: RTG analýza receptury J; A – anortit Q – křemen

Krystalické fáze zjištěné RTG analýzou jsou křemen a anortit.

5.3.4.6 DKTA



Graf 30 DKTA analýza

Byly porovnávány dvě receptury:

- C : 20 % kaolín Sedlec Ia, 30 % draselný živec Ž75K13, 50 % mikromletý křemičitý písek ST 9, 0,35 % HMFS
- D : 20 % cement Almatiss C14M, 30 % draselný živec Ž75K13, 50 % mikromletý křemičitý písek ST 9, 0,35 % HMFS

Vznik anortitu v záměsi D by měl být jasně patrný podle zvětšení objemu přibližně v oblasti nad 950 až 1000 °C. k tomu zvětšení objemu zde však nedochází, proto se můžeme domnívat, že anortitu vzniká buď velmi malé

množství, nebo vůbec žádný. Pro přesnější určení vzniku anortitu je vhodnější využít RTG difrakční analýzy.

5.3.4.7 Srovnání barvy střepe



Obr. 16 Změna barvy vzorků receptury G v závislosti na teplotě výpalu

Na obrázku 16 je názorná změna zbarvení vzorků receptury G připravených z hlinitanového cementu Istra 40. Při nejnižší teplotě je hnědá až okrová a s rostoucí teplotou přechází do tmavě šedé při 1240 °C.



Obr. 17 Porovnání barvy vzorků po výpalu v závislosti na složení a teplotě výpalu

Zatímco barva střepu vzorků receptury F vyrobených z cementu Istra se během výpalu mění z okrové po tmavě šedou při nejvyšší teplotě výpalu, barva střepu vzorků připravených z kaolínu Sedlec la (receptura A) i vzorků připravených z hlinitanového cementu Almatiss C14M (zde na obrázku receptura D) je čistě bílá a při změně teploty výpalu se nemění.

5.3.5 Shrnutí

Receptury F, G a J připravené z hlinitanového cementu Istra vykazují nejlepší mechanické vlastnosti po výpalu, Zejména se vyznačují velmi nízkou nasákavostí a pórovitostí.

Z RTG analýz je zřetelné, že při použití kostního popela vzniká anortit s kaolínem Sedlec i cementem Almatiss, vznik anortitu z kostního popela je dobře znám a využívá se u kostního porcelánu.

Při použití cementu Istra (receptury F a J) anortit vzniká, s cementem Almatís (D, L) vzniká v omezené míře, což dokazuje také křivka DKTA (receptura D), kde se vůbec neprojevuje zvětšení objemu při vzniku anortitu.

Všechny záměsi vytvořené z cementu Almatís mají po výpalu na všechny teploty bílý střepek. Střepeky vzorků vytvořených z cementu Istra mají různou barvu podle teploty výpalu (okrová při 1180 °C, tmavě šedá při 1240 °C), což je vylučuje pro výrobu anortitové keramiky se slinutým střepekem jako náhradu porcelánu, na který jsou kladeny přísné požadavky na bělost střepeku. Byl by však vhodný pro keramiku s barevně se vypalujícím střepekem.

5.4 Upravené záměsi

Po vyhodnocení přípravných záměsů byly vytvořeny dvě upravené finální receptury, jedna kaolínová a jedna cementová, z každé receptury se různým způsobem vytváření tři sady vzorků po 6 kusech.

5.4.1 Receptury

Receptura obsahující kaolín sedlec byla upravena tak, aby odpovídala surovinovému složení pro výrobu tvrdého porcelánu.

Pro receptury s neplastickým pojivem byl použit cement Almatís C14M, protože přípravné vzorky z něj vyrobené měly bílou barvu. Vzorky vyrobené z cementu Istra 40 měly šedou až okrovou barvu, která nevyhovuje pro výrobu porcelánu.

Pro obě receptury byl použit draselný živec Ž75K13, protože oproti vzorkům vyrobeným ze sodno-vápenatého živce Ž80NaCa40 vykazovaly vzorky vyrobené z draselného živce lepší hutnost střepeku a slínavost při výpalu.

Obsah cementu a písku byl snížen, protože výsušky vykazovaly dostatečnou pevnost, naopak obsah živce byl navýšen, aby docházelo k lepšímu slinování.

Tab. 26 Složení upravených záměsí

Záměs	FA	FB
Složka	Složení [%]	
Kaolín Sedlec Ia	50	-
Cement Almatís C14M	-	15
živec Ž75K13	25	40
písek ST9	25	45
HMFS	0,35	0,35

5.4.2 Způsoby vytváření

Byly zvoleny tři způsoby vytváření:

- Vytváření z plastického těsta označení A
- Lití do forem označení B
- Lisování z granulátu označení C

5.4.3 Měření konzistencí

Tab. 27 Konzistence připravených keramických těsta a metoda jejího měření

Receptura	FAA	FAB	FBA	FBB
Metoda vytváření	z plastického těsta	lití	lití	lití
Konzistence	0,5 [-]	230 mm	130 mm	240 mm
Metoda měřené konzistence	Pfefferkorn	Střásací stůlek	Střásací stůlek	Střásací stůlek

U lisovaných receptur FAC a FBC nebyla konzistence měřena.

5.4.4 Vlastnosti výsušků

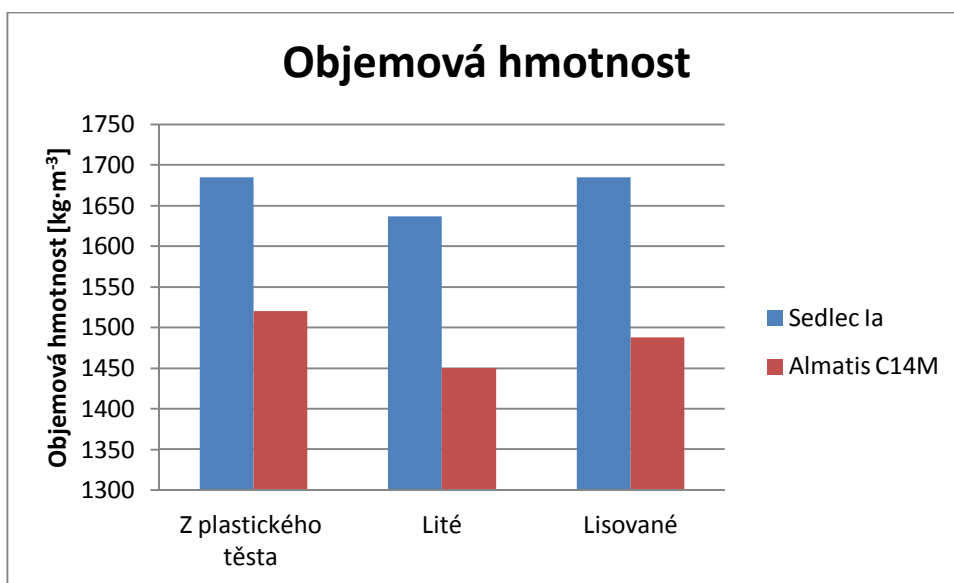
U výsušků upravených receptur byly sledovány tyto vlastnosti:

- Objemová hmotnost
- Pevnost v tahu za ohybu

5.4.4.1 Objemová hmotnost

Tab. 28 Objemové hmotnosti výsušků

Receptura	FAA	FBA	FAB	FBB	FAC	FBC
Metoda vytváření	Z plastického těsta		Lité		Lisované	
Objemová hmotnost [kg·m ⁻³]	1685	1520	1637	1450	1685	1488



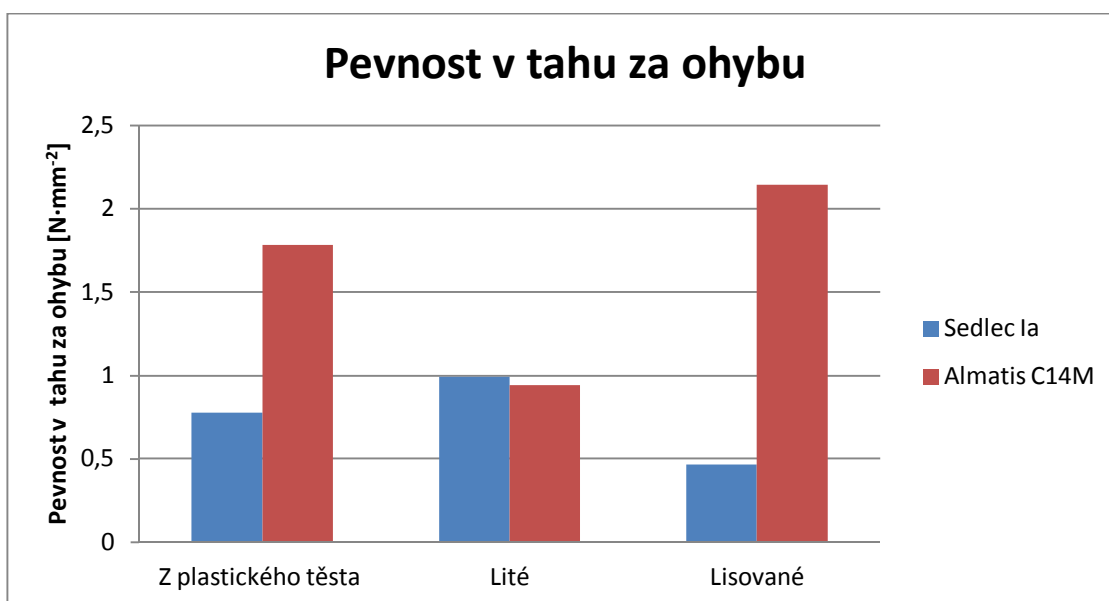
Graf 31 Objemové hmotnosti výsušků

Nejnižší objemovou hmotnost má litý vzorek v cementu Almatís, označen FBB, je to dáno tím, že při jeho výrobě bylo použito největší množství vody.

5.4.4.2 Pevnost v tahu za ohybu

Tab. 29 Pevnost v tahu za ohybu

Receptura	FAA	FBA	FAB	FBB	FAC	FBC
Metoda vytváření	Z plastického těsta		Lité		Lisované	
Pevnost v tahu za ohybu [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$]	0,78	1,78	0,99	0,94	0,46	2,14



Graf 32 Pevnost v tahu za ohybu

Nejvyšší pevnost v tahu za ohybu dosahuje lisovaný vzorek z cementu Almatiss (označen FBC), konkrétně $2,14 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$, oproti tomu lisovaná vzorek z plastického těsta s kaolínem Sedlec Ia (označen FAC) má pevnost nejnižší, jen $0,46 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$.

5.4.5 Vlastnosti po výpalu

Na zkušebních vzorcích byly po výpalu měřeny následující vlastnosti:

- Objemová hmotnost
- Nasákavost
- Zdánlivá pórovitost
- Pevnost v tahu za ohybu
- Mineralogické složení metodou RTG difrakční analýzy
- Délkové změny sušením, pálením a cekové

Objemová hmotnost, nasákavost a zdánlivá pórovitost byly měřeny hydrostatickým vážením podle normy ČSN EN ISO 10545 – 3.

Pevnost v tahu za ohybu byla stanovena pomocí 3-bodového ohybu podle ČSN EN ISO 10545 – 4.

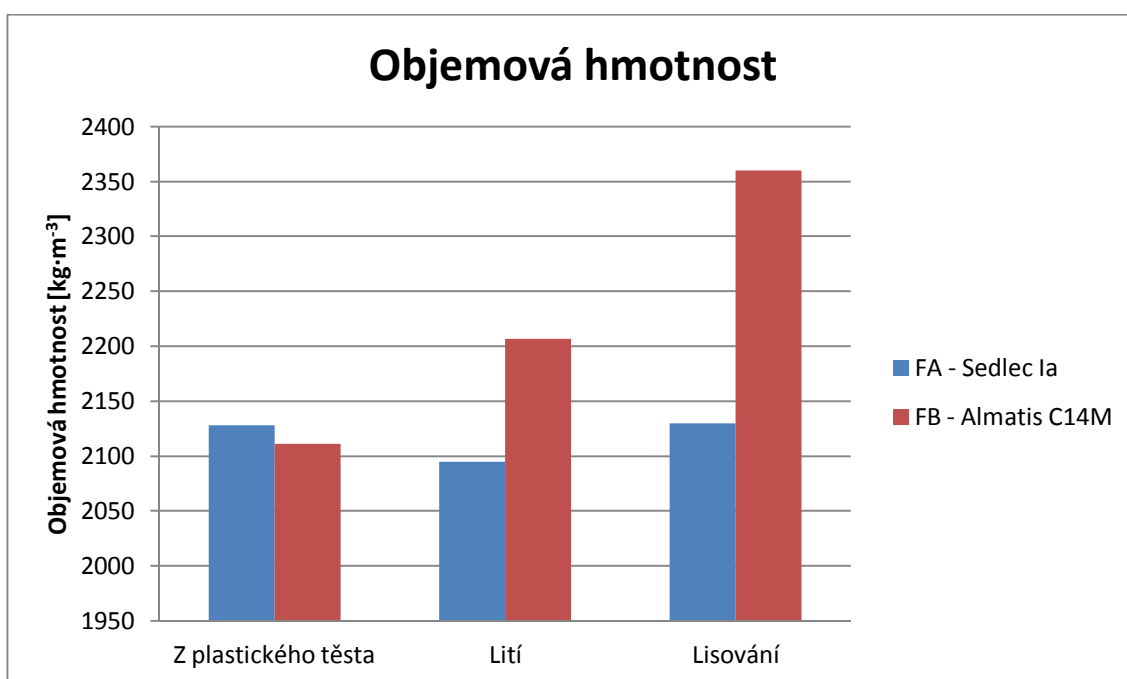


Obr. 18 Porovnání vzorků finálních záměsí

5.4.5.1 Objemová hmotnost

Tab. 30 Objemové hmotnosti upravených receptur po výpalu

Receptura	FAA	FBA	FAB	FBB	FAC	FBC
Metoda vytváření	Z plastického těsta		Lití		Lisování	
Objemová hmotnost [kg·m ⁻³]	2128	2111	2095	2207	2130	2360



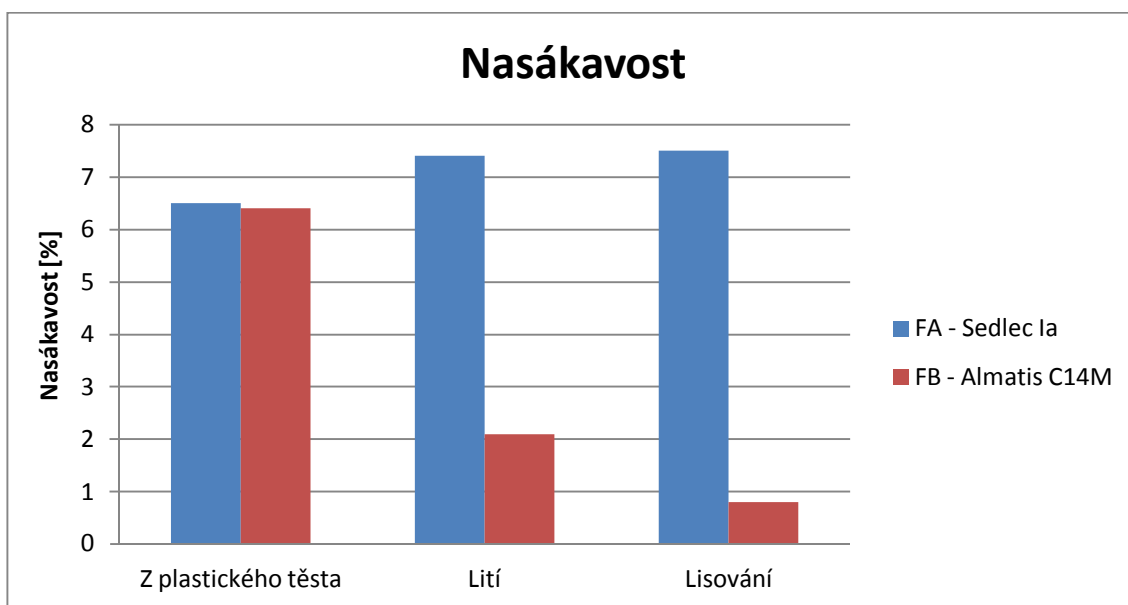
Graf 33 Objemové hmotnosti upravených receptur po výpalu

Podle očekávání dosáhl po výpalu největší objemové hmotnosti 2360 kg·m⁻³ vzorek FBC, všechny způsoby vytváření přesáhly hranici 2000 kg·m⁻³.

5.4.5.2 Nasákavost

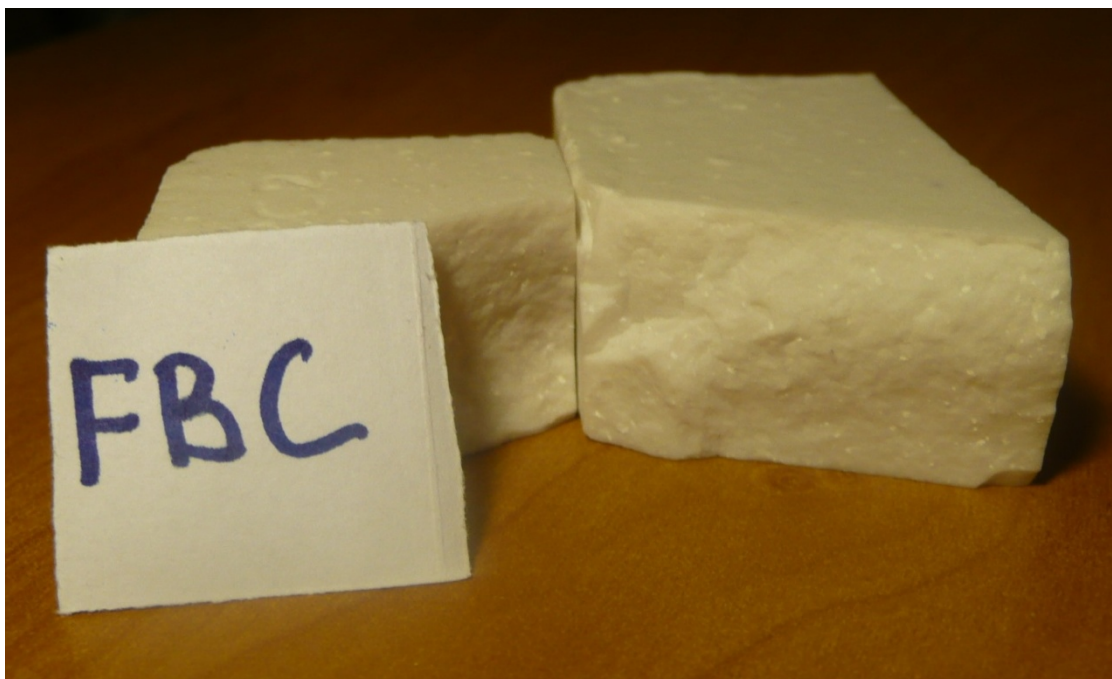
Tab. 31 Nasákavost upravených receptur po výpalu

Receptura	FAA	FBA	FAB	FBB	FAC	FBC
Metoda vytváření	Z plastického těsta		Lití		Lisování	
Nasákavost [%]	6,5	6,4	7,4	2,1	7,5	0,8



Graf 34 Nasákavost upravených receptur po výpalu

Nejnižší nasákavosti dosáhl lisovaný vzorek FBC (0,8 %), jeho střep je velmi dobře slinutý. Při všech způsobech vytváření vykazují receptury na bázi kaolínu Sedlec Ia přesahuje nasákavost více než 6 %. I když je i přes snížený obsah živců oproti přípravným recepturám jejich nasákavost nižší, lepší slinutí by patrně byla třeba vyšší teplota výpalu.



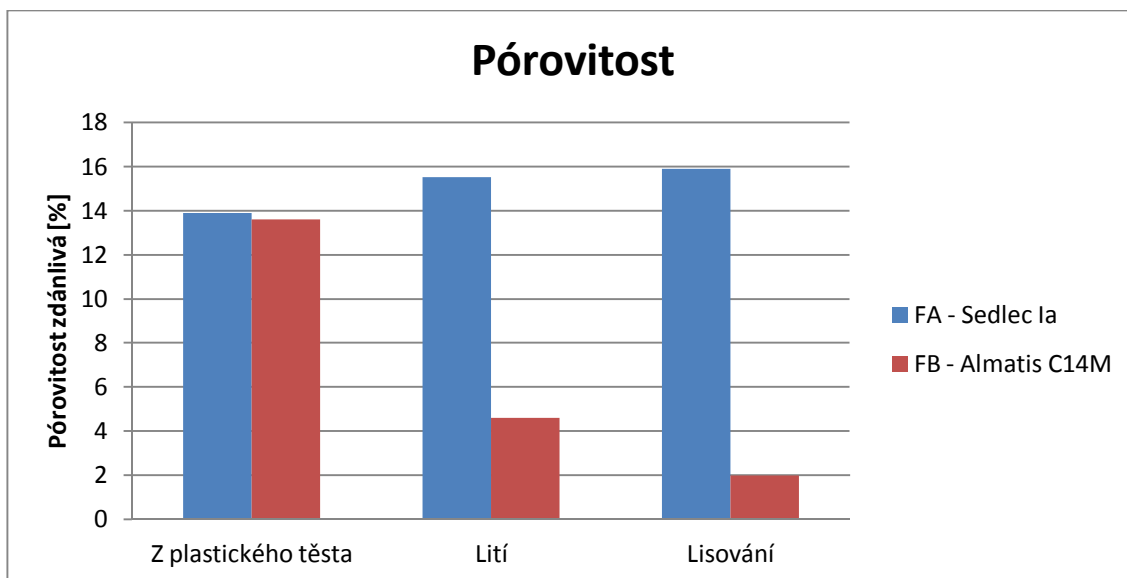
Obr. 19 Slinutí střepe lisovaného z cementu Almatís

Střep cementových lisovaných pokusných vzorků FBC je velmi tvrdý a dobře slinutý. Po vzájemném úderu dvou kousků lze dokonce snadno vykřesat jiskru.

5.4.5.3 Pórovitost zdánlivá

Tab. 32 Zdánlivá pórovitost receptur po výpalu

Receptura	FAA	FBA	FAB	FBB	FAC	FBC
Metoda vytváření	Z plastického těsta		Lití		Lisování	
Pórovitost zdánlivá [%]	13,9	13,6	15,5	4,6	15,9	2



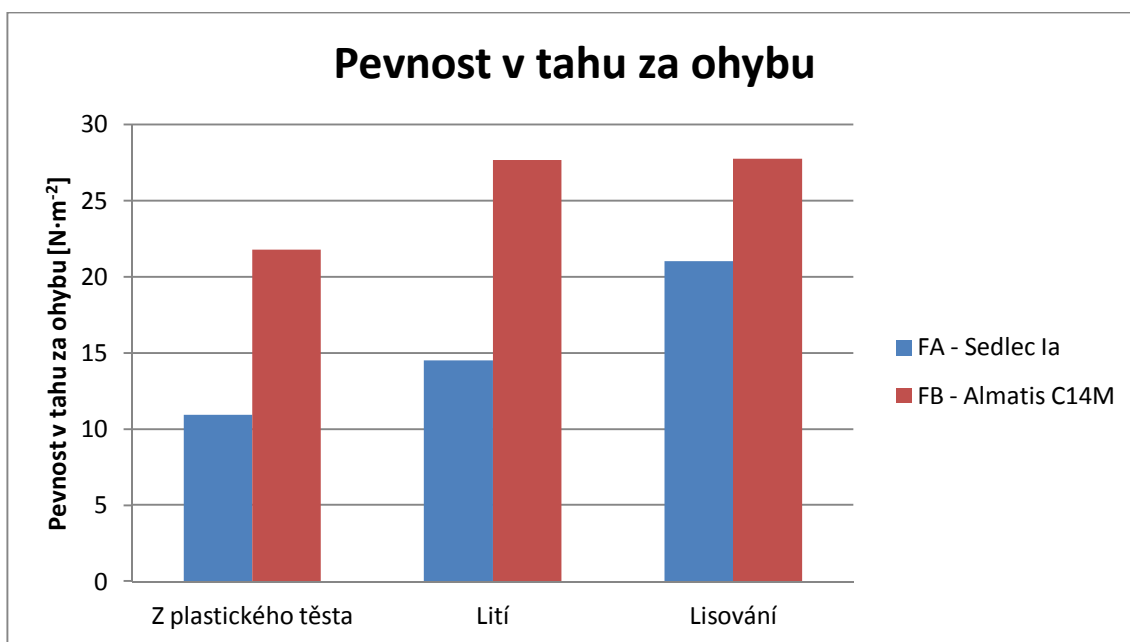
Graf 35 Zdánlivá pórovitost receptur po výpalu

Nejnižší pórovitost má opět vzorek FBC lisovaný z cementu Almatís, dosahuje hodnoty 2 %. Pórovitost vzorků vytvářených z kaolínu je u všech způsobů vytváření relativně vysoká v porovnání s FBC, pro jejich lepší vlastnosti by byla potřeba vyšší vypalovací teplota.

5.4.5.4 Pevnost v tahu za ohybu

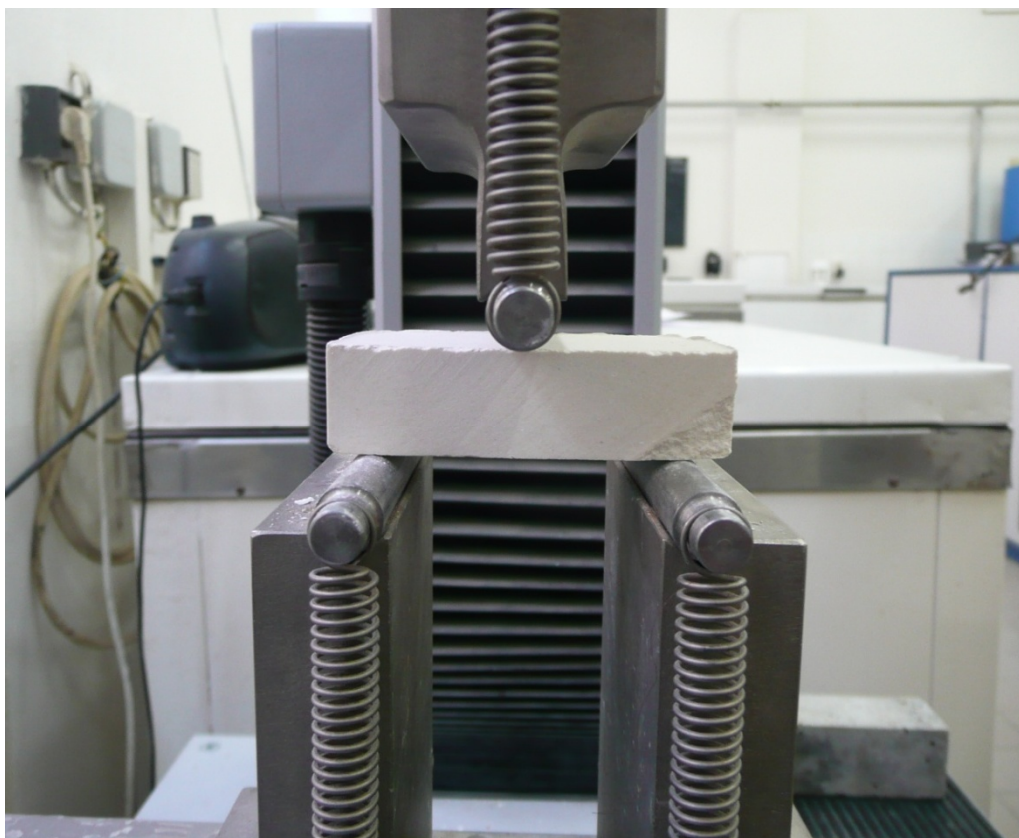
Tab. 33 Pevnost v tahu za ohybu receptur po výpalu

Receptura	FAA	FBA	FAB	FBB	FAC	FBC
Metoda vytváření	Z plastického těsta		Lití		Lisování	
Pevnost v tahu za ohybu [N·m ⁻²]	10,92	21,78	14,5	27,64	21,04	27,74



Graf 36 Pevnost v tahu za ohybu receptur po výpalu

Nejvyšší pevnost má vzorek FBC lisovaný z cementu Almatiss, jeho pevnost je $27,74 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$, ta ovšem mohla být mnohem vyšší, jednotlivé vzorky ze sady FBC dosahovaly až $36 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$, některé však i při dobrém slinutí jen $19 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$, to bylo patrně způsobeno mechanickým poškozením vzorků při jejich neopatrném vytahování z ocelové lisovací formy. Je velmi pravděpodobné, že při důkladnější výrobě by mohly dosahovat pevností přes $30 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$.



Obr. 20 Zkouška pevnosti v tahu za ohybu

5.4.5.5 Délkové změny sušením, pálením a celkové

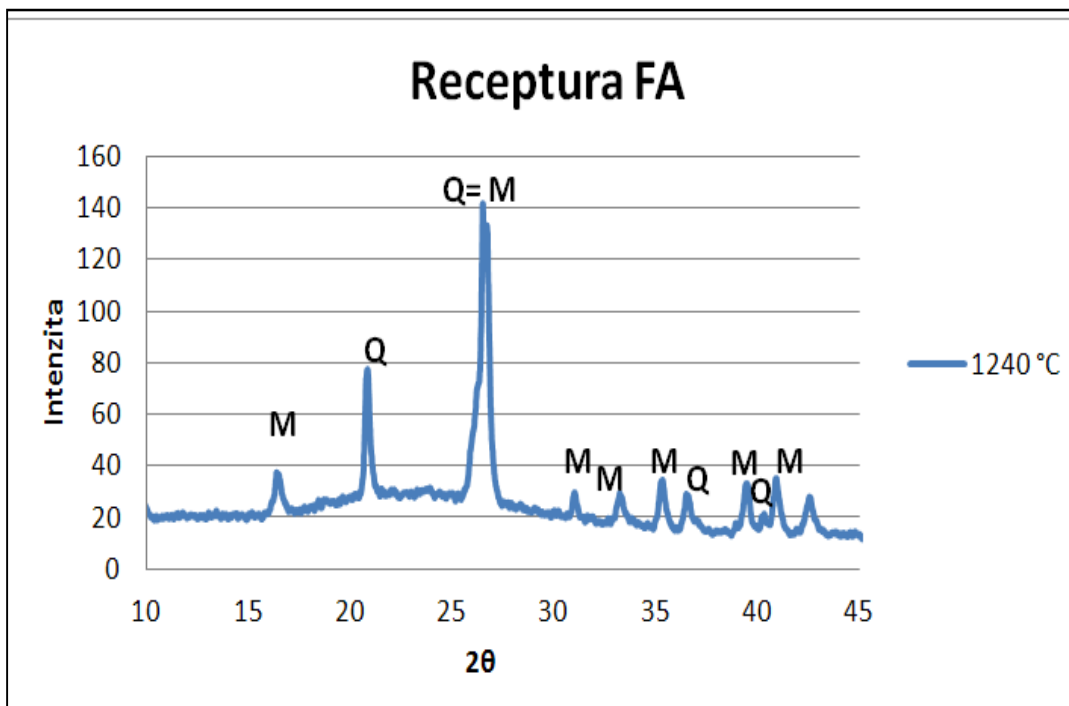
Tab. 34 Hodnoty délkových změn

Receptura	FAA	FBA	FAB	FBB	FAC	FBC
Metoda vytváření [%]	Z plastického těsta		Lití		Lisování	
Smrštění sušením [%]	-3,66	-0,26	-3,09	-0,02	-0,33	-0,47
Smrštění výpalem [%]	-8,69	-11,13	-8,44	-13,53	-7,76	-13,20
Celkové smrštění [%]	-11,90	-11,31	-11,34	-13,50	-8,07	-13,61

Z tabulky 34 může odvozovat, že velikost smrštění sušením je při použití hlinitanového cementu velmi malá, to je způsobeno rychlou hydratací a rychlým tuhnutím hlinitanového cementu. Naopak smrštění výpalem je u cementových receptur výraznější než u kaolínových.

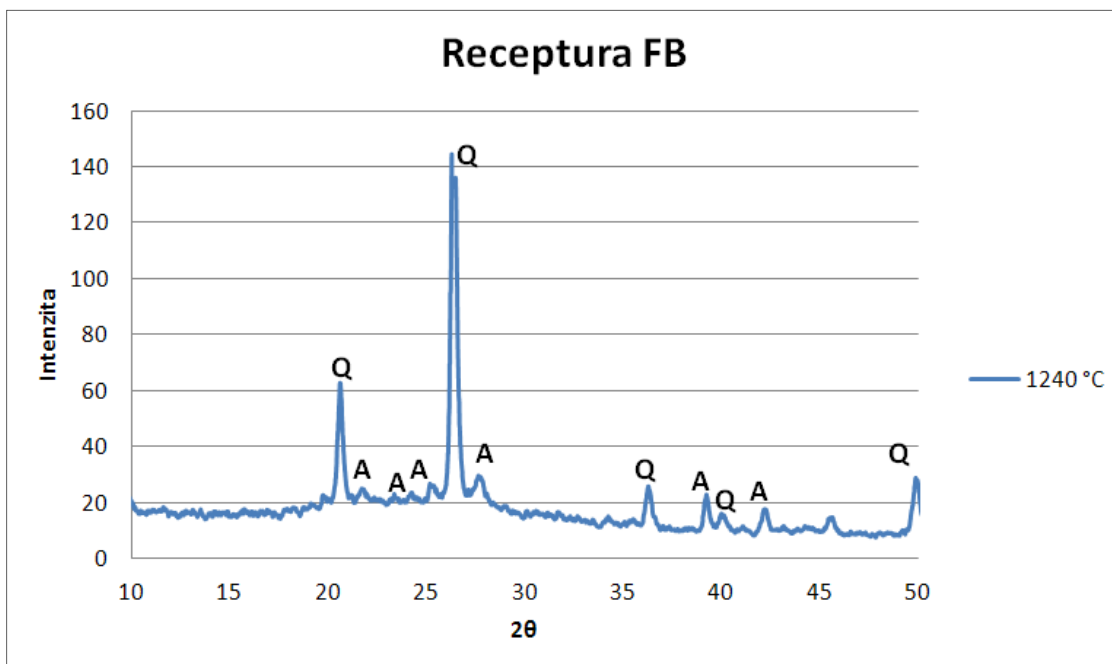
Z hlediska objemových změn se jako nejvhodnější metoda vytváření jeví metoda suchého lisování.

5.4.5.6 Mineralogické složení pomocí RTG



Graf 37: RTG analýza receptury FA; M – mullit, Q – křemen

RTG analýza ukazuje, že receptura FA má typické složení pro porcelán s převahou mullitu.



Graf 38: RTG analýza receptury FB; A – anortit, Q – křemen

Podle RTG analýzy je přítomen křemen a částečně anortit s nepříliš velkými intenzitami.

5.4.6 Shrnutí

Zkušební tělesa vytvořená všemi třemi způsoby (FAA, FAB, FAC) vytváření vykazují horší mechanické vlastnosti než vzorky vyrobené z cementu Almatís (FBA, FBB, FBC). Je to patrné jak v syrovém stavu u pevnosti v tahu za ohybu, tak následně po výpalu u vlastností jako je nasákavost a pórovitost. Pro vylepšení jejich vlastností by byla potřeba vyšší teplota výpalu.

Nejlepší vlastnosti celkově vykazují zkušební vzorky vytvořené pomocí lisování z cementu Almatís (FBC). Má nejlepší nasákavost jen 0,8 %, její nižší pevnost v tahu za ohybu byla pravděpodobně způsobena mechanickým porušením ještě před výpalem.

RTG analýza ukazuje, že převažující krystalickou fází střepu vyrobených z kaolínu Sedlec Ia je mullit, to odpovídá klasické porcelánové keramice.

Střep získaný výpalem surovinové směsi s hlinitanovým cementem anortit obsahuje, avšak není zde přítomen velmi silně.

6 Závěr

Anortit je krystalická fáze, která má potenciál zvýšit kvalitu dnes používaného keramického zboží. Volbou vhodných surovin lze získat vysoce slinutou anortitovou keramiku bez větších změn ve stávajících výrobních zařízeních. [3]

Vhodnou volbou taviv, například B_2O_3 lze výrazně snížit teplotu výpalu až k hodnotám kolem $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a dosáhnout tak velkých energetických a ekonomických úspor. [4]

Použití neplastických surovin pro výrobu anortitové keramiky přináší další výhody, například až dvojnásobnou pevnost výsušků. To nejenom umožní snadnější manipulaci s nimi, ale také umožní úsporu materiálu možnost vytvářet subtilnější výrobky při zachování jejich užitných vlastností.

Cílem této diplomové práce bylo ověřit možnosti vytvářet anortitovou keramiku z hlinitanových cementů a porovnat její vlastnosti s tradiční porcelánovou keramikou na bázi mullitu. Bylo dokázáno, že z hlinitanového cementu lze vytvořit keramický střep s velmi dobrými fyzikálně-mechanickými vlastnostmi (například nasákavost 0,8 %), zároveň bylo pomocí RTG difrakční analýzy potvrzeno, že obsahuje krystalickou fázi anortit.

Cílem dalšího výzkumu by mělo být upřesnění složení tak, aby se anortit stal dominantní krystalickou fází. Lze konstatovat, že výroba anortitové keramiky z neplastických surovin má velký potenciál a dobrou perspektivu uplatnění.

7 Seznam použité literatury

- [1] Hanykýř V., Kutzendörfer J., *Technologie keramiky*, Silikátová svaz, Praha 2008, ISBN 978-80-86821-48-1
- [2] V.M.F. Marques, D.U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, V.Kh. Gataullin, G.P. Kothiyal, J.M.F. Ferreira, *Low temperature synthesis of anorthite based glass-ceramics via sintering and crystallization of glass-powder compacts*, Journal of the European Ceramic Society, Volume 26, Issue 13, 2006, Pages 2503–2510
- [3] M.U. Taskiran, N. Demirkol, A. Capoglu, *A new porcelainised stoneware material based on anortite*, Journal of the European Ceramic Society, Volume 25, Issue 4, April 2005, Pages 293–300
- [4] Ayhan Mergen, ve Ziya Aslanoğlu, *Low-temperature fabrication of anorthite ceramics from kaolinite and calcium carbonate with boron oxide addition*, Ceramics International, Volume 29, Issue 6, 2003, Pages 667–670
- [5] S. Kurama, E. Ozel, *The influence of different CaO source in the production of anorthite ceramics*, Ceramics International, Volume 35, Issue 2, March 2009, Pages 827-830
- [6] Ka. Traoré, T. S. Kabré, P. Blanchart, *Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix*, Ceramics International, Volume 29, Issue 4, 2003, Pages 377-383
- [7] Weon-Pil Tai, Kunio Kimura, Kazuhiko Jinnai, *A new approach to anorthite porcelain bodies using nonplastic raw materials*, Journal of the European Ceramic Society, Volume 22, Issue 4, April 2002, Pages 463–470
- [8] Beránková K., *Důsledky tvorby anortitu v keramickém střepu*, Diplomová práce, VUT FAST Brno, 2012
- [9] Sklopísek Střeleč. *Produkty* [online]. 2010 [cit.2013-1-06]
Dostupné z: <<http://www.glassand.eu/index.php?page=katalog#mikro>>
- [10] Sedlecký kaolín. *Kaolín Sedlec Ia* [online]. 2008 [cit.2013-1-06]
Dostupné z: <<http://www.sedlecky-kaolin.cz/cz/vyrobky-a-sluzby/kaolin-sedlec-ia.htm>>

- [11] Calceum. *Technický list Istra 40* [online]. 2009 [cit.2013-1-06]
Dostupné z: <http://www.hca.com/uploads/media/TD_ISTR4-40_CZ.pdf>
- [12] Fosfa. *Hexametafosforečnan sodný* [online]. 2013 [cit.2013-1-06]
Dostupné z: <<http://web.fosfa.cz/cs/hexametafosforecnan-sodny/product.html?id=552&c=80>>
- [13] Sika CZ, s r.o.. *Technické listy produktů skupiny Sika-ViscoCrete* [online]. 2013 [cit.2013-1-06]
Dostupné z:
<http://cze.sika.com/cs/produkty_a_reseni/dokumentace/PDS/PDS_G_Sika_ViscoCrete.html>
- [14] Geologická encyklopedie. *Živce* [online]. 2007 [cit.2013-1-06]
Dostupné z: <
<http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?zivce>>
- [15] Wikipedia. *Anorthite* [online]. 2001, *poslední revize 21st January 2012* [cit.2013-1-06] Dostupné z: < <http://en.wikipedia.org/wiki/Anorthite>>
- [16] Wikipedie. *Plagioklas* [online]. 2002, *poslední revize 9.10. 2012* [cit.2013-1-06] Dostupné z: < <http://cs.wikipedia.org/wiki/Plagioklas>>
- [17] Almatiss. *Calcium-Aluminate cements* [online]. 2012, [cit.2013-1-06]
Dostupné z: < http://www.almatis.com/download/data-sheets/GP-RCP_005_Calcium-Aluminate-Cements_1207.pdf>
- [18] Hichem Khedim, Hélène Nonnet, François O. Méar, *Development and characterization of glass-ceramic sealants in the (CaO–Al₂O₃–SiO₂–B₂O₃) system for Solid Oxide Electrolyzer Cells* Journal of Power Sources, Volume 216, 15 October 2012, Pages 227–236