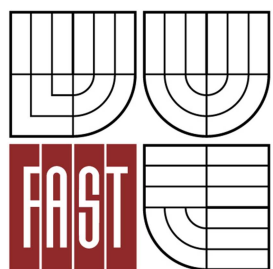




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ  
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A  
DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING  
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND  
COMPONENTS

## VLIV JEMNOSTI MLETÍ ŽIVCE A KŘEMENE NA SLINOVÁNÍ PORCELÁNOVÉHO STŘEPU

THE EFFECT OF QUARTZ SAND AND FELDSPAR GRANULOMETRY ON THE SINTERING OF  
PORCELAIN BODY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

TOMÁŠ BAJER

VEDOUcí PRÁCE  
SUPERVISOR

doc. Ing. RADOMÍR SOKOLÁŘ, Ph.D.

BRNO 2015



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

<b>Studijní program</b>	B3607 Stavební inženýrství
<b>Typ studijního programu</b>	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
<b>Studijní obor</b>	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
<b>Pracoviště</b>	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

<b>Student</b>	Tomáš Bajer
<b>Název</b>	Vliv jemnosti mletí živce a křemene na slinování porcelánového střepu
<b>Vedoucí bakalářské práce</b>	doc. Ing. Radomír Sokolář, Ph.D.
<b>Datum zadání bakalářské práce</b>	30. 11. 2014
<b>Datum odevzdání bakalářské práce</b>	29. 5. 2015
V Brně dne 30. 11. 2014	

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

.....  
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA  
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] G. Stathisa, A. Ekonomakoub, C.J. Stournarasb, C. Ftikosa. Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain. *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 24, Issue 8, 2004, p. 2357 - 2366.
- [4] S.R. Bragança, C.P. Bergmann, H. Hübner. Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain. *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 26, Issue 16, 2006, p. 3761 - 3768.

## Zásady pro vypracování

Porcelánový střep se vyznačuje bílým slinutým střepem, jehož teplota slinutí významně závisí na jemnosti mletí především neplastických surovin. Cílem bakalářské práce je posoudit míru vlivu jemnosti mletí dvou základních neplastických surovin pro výrobu porcelánu - ostřiva (křemenný písek) a taviva (živce) - na teplotu slinutí porcelánového střepu.

Konkrétní úkoly práce lze definovat v následujících bodech:

- vypracujte rešerši doposud publikovaných výsledků výzkumu v oblasti vlivu granulometrie použitých surovin na slinování keramického střepu,
- v rámci experimentální části práci posuďte vliv jemnosti mletí sklářského písku (Sklopísek Střeleč - třídy jemnosti ST2, ST6 a ST9) a živce (KMK Granit) na slínavost (nasákavost, objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost, zdánlivá hustota, délkové změny výpalem) a pevnost v ohybu porcelánového střepu,
- posuďte možnost částečné náhrady křemenného písku korundem, resp. vápencem v porcelánovém střepu.

Rozsah práce 40 - 50 stran.

## Struktura bakalářské/diplomové práce

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

.....  
doc. Ing. Radomír Sokolář, Ph.D.  
Vedoucí bakalářské práce

### **Abstrakt**

Vlastnosti křemene a živce jakožto dvou nejpoužívanějších základních surovin pro výrobu klasického porcelánu mají na koncové vlastnosti výrobku významný vliv. Obecně se se zvyšující se jemností mletí těchto surovin pozitivně tyto vlastnosti ovlivňují. Do jaké míry a proč tomu tak je, je podrobněji shrnuto v této práci, která je zakončena praktickým ověřením dosavadních znalostí v této problematice.

### **Klíčová slova**

Křemen, živec, velikost zrna, velikost pórů, mikrotrhlina

### **Abstract**

Properties of quartz and feldspar as two most used fundamental materials for porcelain production have significant effect on final technical properties of the product. Generally, it is considered the finer the materials the better the end product's properties. The degree, to which particle size distribution influences these properties and the reason why, is summarized in this paper. At the end, practical tests were performed to confirm the gathered information.

### **Keywords**

Quartz, feldspar, particle size, pore size, microcrack

## **Bibliografická citace VŠKP**

Tomáš Bajer *Vliv jemnosti mletí živce a křemene na slinování porcelánového střepu*. Brno, 2015. 49 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce doc. Ing. Radomír Sokolář, Ph.D.

**Prohlášení:**

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

V Brně dne: 29. 5. 2015

.....  
Podpis autora

**Poděkování:**

Děkuji svému vedoucímu doc. Ing. Radomíru Sokolářovi, Ph.D. za cenné rady a konzultace a Ing. Tomáši Melicharovi, Ph.D. za pomoc s lámáním vzorků.

Tato bakalářská práce byla zpracována s využitím infrastruktury Centra AdMaS.

## Obsah

Obsah .....	8
1. Cíl práce.....	10
2. Úvod .....	11
3. Složení keramiky .....	12
3.1 Ostřiva .....	12
3.1.1 Křemen .....	13
3.1.2 Modifikační přeměny křemene.....	13
4. Tavnice .....	15
4.1 Živce .....	16
4.2. Složení živců .....	16
4.3. Dělení živců.....	18
4.3.1 Sodno-vápenaté živce .....	18
4.3.2. Sodno-draselné živce .....	19
5. Výpal .....	20
5.1. Tavení živců .....	21
6. Slinování.....	21
6.1. Stadia slinování .....	21
7. Porcelán .....	23
7.1 Měkký porcelán .....	23
7.1.1 Živcový porcelán .....	23
7.1.2 Fritový porcelán.....	24
7.1.3 Kostní porcelán.....	24
7.2 Tvrdý porcelán.....	24
8. Vliv granulometrie.....	25
8.1 Vliv granulometrie křemene .....	27
8.1.1 Objemová hmotnost.....	27
8.1.2 Zdánlivá pórovitost.....	28
8.1.3 Ohybová pevnost .....	28
8.2. Vliv granulometrie živce .....	31
8.3 Vliv kombinovaného mletí křemene i živce.....	32



9. Částečná náhrada křemenného písku korundem .....	34
10. Praktická část.....	36
10.1 Pracovní postup .....	37
10.2 Metodika zkoušek.....	38
10.3 Diskuse výsledků.....	43
11. Závěr.....	45
12. Seznam použité literatury .....	46
13. Seznam obrázků.....	48
14. Seznam tabulek.....	48
15. Seznam grafů .....	49

## **1. Cíl práce**

V této bakalářské práci jsou shrnuty teoretické a praktické znalosti ohledně vlivu jemnosti mletí křemene a živce na slinování keramického střepu, zejména porcelánového. Vysvětleny jsou úlohy křemene a jeho fázových přeměn na tvorbu mikrostruktury porcelánového střepu a vliv velikosti jeho částic na mechanické vlastnosti z mikrostruktury vyplývající. Dále je popsána úloha živce při tvorbě taveniny a vliv jemnosti mletí živců na konečné vlastnosti mikrostruktury. Popsána je rovněž možnost částečné náhrady křemenného písku korundem a mechanické vlastnosti takto upravených porcelánů. V závěru práce provedena praktická zkouška, jejímž záměrem je tyto dosavadní poznatky buďto vyvrátit nebo potvrdit.

## 2. Úvod

Keramika jakožto nejstarší umělý materiál na světě provází člověka po tisíciletí. Nejdříve se vyskytovala ve formě vysušené hlíny vytvarované do jednoduchých nádob a misek, v pozdějších dobách byla vypalována. Mezi druhým a prvním tisíciletím před naším letopočtem se z hlíny začaly vyrábět první cihly a obkladové tvarovky – stavební keramika [1]. Následovalo zdokonalování technologií především okrasné keramiky, glazur, fajáns a porcelánu. Díky novodobým vědeckým poznatkům a znalostem chemie se v posledních desetiletích začalo experimentovat se speciální keramikou s přísádky vysokopecní strusky, fluidního popílků, wollastonitu, kostní moučky, oxidu zirkoničitého, karbidu křemíku, nanovláken a dalších materiálů s ohledem na výsledné vlastnosti keramiky jako pevnost, tvrdost, chemická odolnost, pórovitost, nasákavost či tepelná roztažnost. V oblasti porcelánové keramiky se výzkum rovněž zaměřuje na zubní porcelán, který slouží jako náhrada chrupu, jehož vlastnostmi musí nutně být zdravotní nezávadnost a inertnost v dutině ústní. Ve stavební keramice se výzkum porcelánu zaměřuje na dlaždice a obkládačky, u nichž se zkoumá vliv aditiv a jejich množství zejména na chemickou odolnost, mrazuvzdornost, tvrdost, nasákavost, pórovitost a pevnost.

### 3. Složení keramiky

Z hlediska původu se jednotlivé suroviny pro výrobu keramiky dají rozdělit na suroviny přírodní, uměle vyrobené a odpadní. Přírodní suroviny se po vytěžení z ložisek dále homogenizují a upravuje se jejich vlhkost, která by měla být v dodávaném materiálu konstantní. Mezi uměle vyrobené suroviny se řadí produkty chemického průmyslu - různé oxidy kovů jako například oxid hlinitý  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , oxid titaničitý  $\text{TiO}_2$ , oxid zirkoničitý  $\text{ZrO}_2$ , oxid yttritý  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , oxid hořečnatý  $\text{MgO}$  či oxid berylnatý  $\text{BeO}$ . Tyto oxidy se vyznačují vysokým bodem tání [1]. Odpadní suroviny vznikají v různých průmyslových odvětvích jako odpad při primární výrobě. V keramické výrobě se dají využít například strusky, kaly či popílký.

Z hlediska plasticity se suroviny dělí na plastické a neplastické. Plastické suroviny mají tu charakteristickou vlastnost, že po přidání cca 20 % hmotnostních vody vytvoří snadno tvarovatelné těsto. Neplastické suroviny tuto schopnost nemají a ovlivňují výsledné vlastnosti keramické směsi jako např. smrštění sušením, smrštění výpalem, pórovitost, mechanickou pevnost, rychlost slinování či vhodnou teplotu výpalu. Tyto vlastnosti se mění v závislosti na velikosti částic neplastických surovin, na jejich tvaru, množství v keramické směsi či na způsobu zpracování.

Z hlediska funkce lze neplastické suroviny rozdělit na ostřiva, taviva a lehčiva – ta mají za úkol snížit objemovou hmotnost keramického střepu.

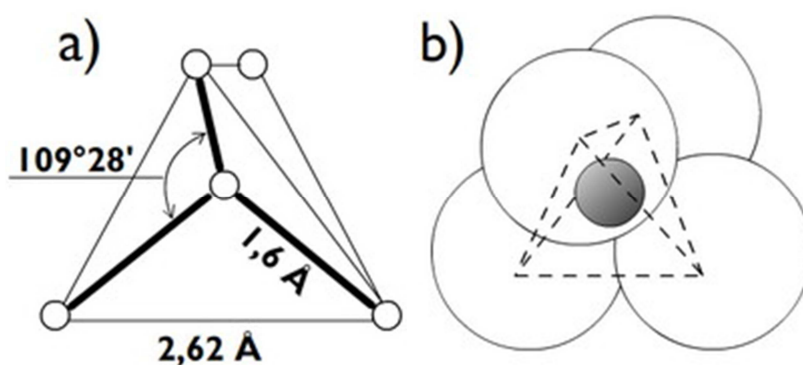
#### 3.1 Ostřiva

Účelem ostřiv je příznivě ovlivnit reologické vlastnosti keramické směsi. Ostřivo snižuje smršťování výrobku při sušení, zmenšuje adhezi těsta k formám a podložkám a zvyšuje teplotu výpalu [2]. Snižují rovněž i plastičnost těsta a při výpalu mohou pomoci k získání pevného a hutného střepu a to díky reakcím s již přítomnými oxidy v ostatních složkách směsi. [3] Ostřiva se zpravidla se dělí na

- a) křemičitá (křemen, křemenné sklo)
- b) hlinitokřemičitá (šamot, vypálené střepy)
- c) speciální (korun, karbid křemíku a další)

### 3.1.1 Křemen

Křemen je nejběžnější modifikací  $\text{SiO}_2$ . Jeho dalšími polymorfními (schopnost chemické sloučeniny vykristalizovat v různých prostorových podobách) modifikacemi jsou cristobalit, tridymit, coesit a křemenné sklo. „Novější krystalografické výzkumy struktury silikátů prokázaly, že jejich základní stavební jednotkou je křemíko-kyslíkový tetraedr  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , který je tvořen malým centrálním atomem křemíku, jenž je obklopen čtyřmi velkými atomy kyslíku, nacházejícími se ve vrcholech tetraedru“ [4].

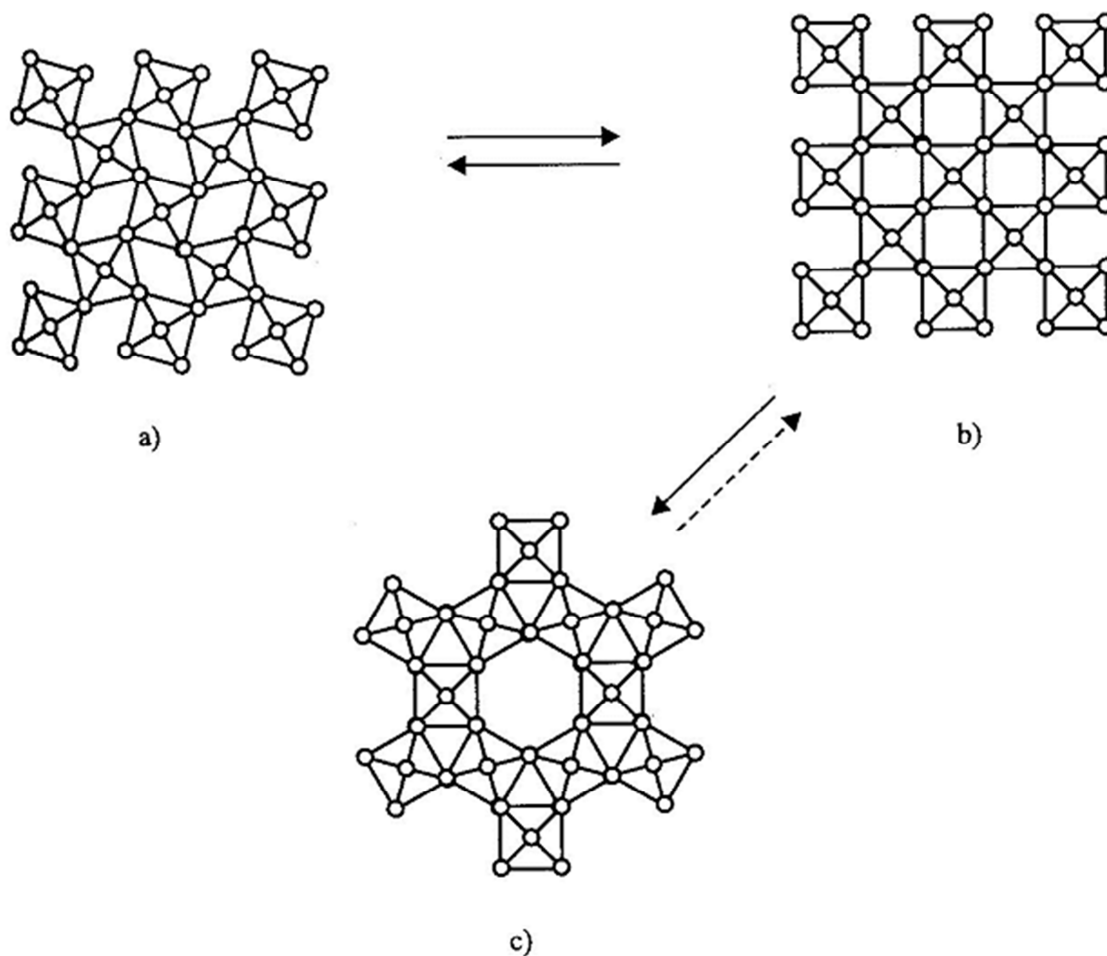


Obr. 1: a) schematické znázornění tetraedru  $[\text{SiO}_4]$ , b) schematické znázornění téhož tetraedru s reálným poměrem ve velikosti atomů (atom křemíku je šrafovaný a je skryt v "dutině" mezi relativně velkými atomy kyslíku)[4].

### 3.1.2 Modifikační přeměny křemene

Jednotlivé strukturální modifikace  $\text{SiO}_2$  jsou závislé na teplotě a mohou se přeměňovat v zásadě dvěma způsoby:

- vratnými – tyto změny probíhají rychle a v závislosti na rychlosti přenosu tepla v krystalu. Počet sousedních atomů kolem atomu centrálního zůstává konstantní, koordinační číslo se nemění. Nedochozí k přetržení vazeb, ale tato přeměna je doprovázena změnou objemu krystalů, se kterou je nutno počítat (konkrétně přeměna  $\beta$ -křemen na  $\alpha$ -křemen).
- rekonstrukční – dochází k přetržení vazeb mezi tetraedry  $\text{SiO}_4$ . Tyto přeměny probíhají za vysokých teplot a jsou pomalé, doprovázené značnou změnou objemu (zejména přeměna  $\alpha$ -křemene na  $\alpha$ -cristobalit, kde dochází ke změně objemu o 15 %).



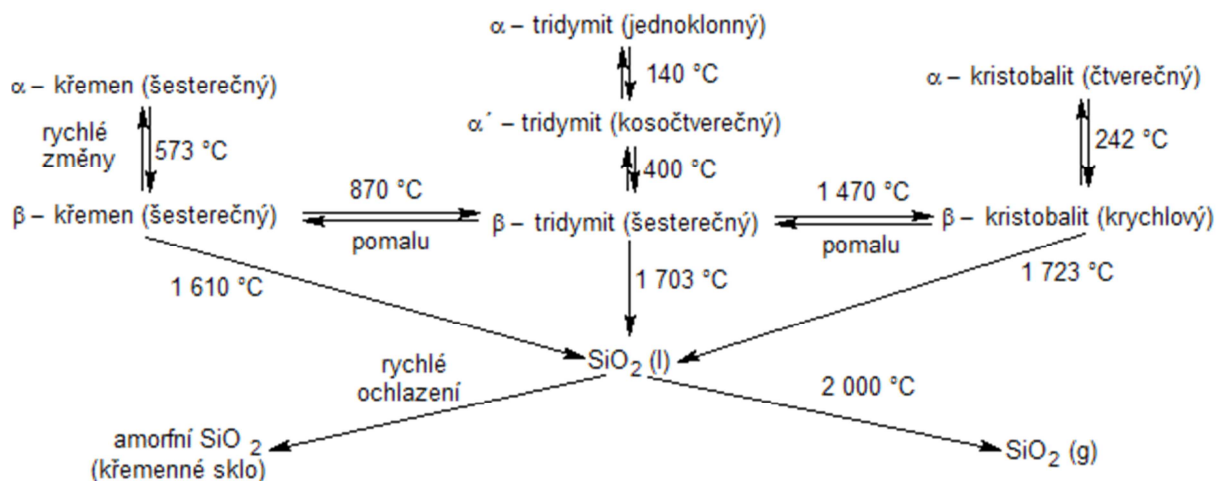
Obr. 2: Schéma strukturních změn při přeměnách mezi modifikacemi SiO<sub>2</sub>

a) β – křemen, nízkoteplotní forma modifikace SiO<sub>2</sub>

b) α – křemen, vysokoteplotní forma modifikace SiO<sub>2</sub> křemene, vznik rychlou, otočnou přeměnou β – křemene

c) α – cristobalit, vysokoteplotní forma modifikace SiO<sub>2</sub> cristobalitu, vznikl pomalou rekonstrukční přeměnou α – křemene [1].

SiO<sub>2</sub> se může vyskytovat v několika krystalografických soustavách, nejběžnější je α-křemen v trigonální (klencové) soustavě, β-křemen v hexagonální (šesterečné) soustavě a β-cristobalit v tetragonální (čtverečné) soustavě.



Obr. 3: Krystalové modifikace SiO<sub>2</sub> [5].

Během výpalu keramických výrobků dojde při teplotě 573° C k modifikační přeměně β – křemene na α – křemen a s tím související změně objemu. Této změně objemu je nutné věnovat zvýšenou pozornost především ve fázi chlazení střepu, kdy dojde k vratné reakci a přeměně α – křemene zpět na β – křemen, protože zrna křemene jsou již výpalem pevně umístěna ve střepu. Jelikož této změně se nedá zabránit, je nutno alespoň omezit její účinek ve střepu volbou optimální velikosti zrn použitého křemene a důkladné homogenizaci a distribuci v keramickém těstě.

#### 4. Taviva

Účelem taviv je při výpalu keramiky vytvořit taveninu a snížit teplotu výpalu. Po ochlazení vytvoří tzv. matrix – nekrystalickou skelnou fází střepu, která spojí krystalické fáze střepu a reaguje s nimi. Rovněž se podílí na tvorbě nových krystalických fází. Taviva se dají rozdělit na dvě skupiny:

- a) základní
- b) eutektická

Základní taviva jsou suroviny s nízkou teplotou výpalu, jejichž úkolem je roztavit se dříve než ostatní části keramické směsi a vytvořit tak tekutou skelnou fází, která spojuje krystalické fáze.

Eutektická taviva jsou taviva s obsahem takových oxidů, které reagují v žáru s jinými oxidy o vyšší teplotě tání již přítomnými v keramické směsi za účelem vytvoření taveniny o nižší teplotě tání, než by měly původní oxidy samotné, tedy bez eutektického taviva.

## 4.1 Živce

Tvoří přibližně 60 % zemské kůry, nicméně většina jich není vhodná pro potřeby keramického průmyslu, jelikož se vyskytují v jemnozrnných a středně zrnitých horninách, ze kterých nelze získat dostatečně čistou surovinu. Čím obsahuje živec více vápníku, tím spíše je doprovázen minerály bohatými na železo. Význam proto mají pouze takové přírodní akumulace, kde se živec vyskytuje ve velkých krystalech. Jsou to pegmatity nebo magmatické horniny bez minerálů obsahující železo, jako jsou leukokratní granity nebo takové akumulace, v nichž je živec vyčištěn přírodními, chemickými nebo mechanickými procesy. Tyto procesy probíhají během zvětrávání, eroze a transportu, po kterých živec zůstává v kaolinových reziduích nezvětralý nebo se dostává transportem do sedimentárních hornin nazývaných arkózy, v případě nezpevněných sedimentů arkózové písky a živcové šterky [9]. Arkózy jsou sedimentární říční horniny - zpevněné hrubozrnné živcové písky s hrubými neopracovanými zrny. Základní hmotou je příměs jílu a prachů, přičemž podíl základní jílové hmoty nesmí přesáhnout 20 %. Podíl živců musí přesahovat 25 %. Přejít mezi arkózami a křemennými pískovci tvoří arkózové pískovce, kde se obsah živců pohybuje mezi 10 a 25 % [8]. Nejvýznamnějšími ložisky živců byly až dosud pegmatity. V současné době se však stále více uplatňují leukokratní granity nebo kaolinová rezidua se zbytky nezvětralých živců, kaolinitické arkózy, arkózové písky a živcové šterky. Doprovodnými minerály přírodních živců jsou křemen a slída. [1]

## 4.2. Složení živců

Živce jsou nejpoužívanější základní taviva v keramice. Jsou to tektosilikátové<sup>1</sup> minerály nacházející se v žulách a dalších felsických<sup>2</sup> vyvřelinách. Vznikají nahrazením kationtů  $\text{SiO}_4^{4-}$  v tetraedrech  $\text{SiO}_4$  za kationty  $\text{Al}^{3+}$ . Do mezery mezi sousedními tetraedry  $\text{SiO}_4$  a  $\text{AlO}_4$  (mají v trojrozměrné mřížce společné kyslíky) tak mohou vstoupit buďto jednomocné kationty, např.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  a nebo dvojmocné kationty, např.  $\text{Ca}^{2+}$  či  $\text{Ba}^{2+}$ . Jejich obecné vzorce tedy jsou  $\text{Me}^I\text{AlSi}_3\text{O}_8$  nebo  $\text{Me}^{II}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Pokud do prostorové mřížky vstupují pouze jednomocné prvky, musí být nahrazena čtvrtina tetraedrů  $\text{SiO}_4$  za tetraedry  $\text{AlO}_4$ , zatímco při vstupu pouze dvojmocných prvků musí být nahrazena polovina tetraedrů  $\text{SiO}_4$  [6].

<sup>1</sup> Tektosilikáty (ang. „network silicates“) se vyznačují prostorovou vazbou tetraedrů  $\text{SiO}_4$ . [6]

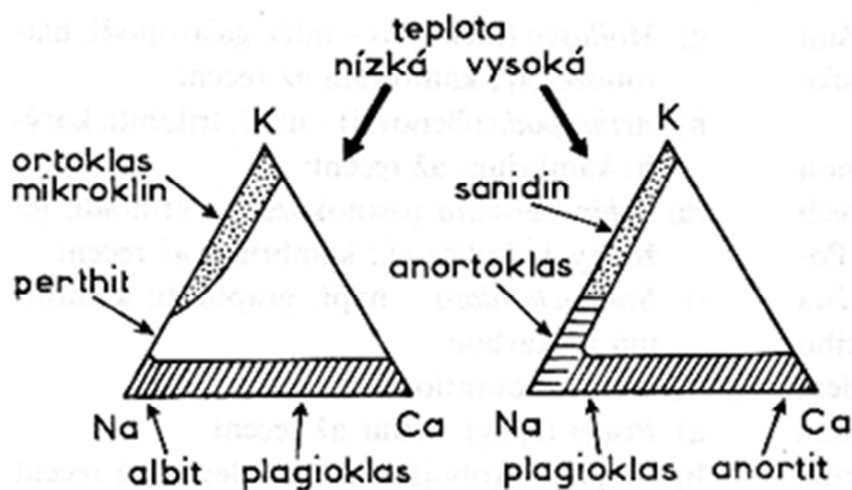
<sup>2</sup> Felsický je geologický termín označující horniny či minerály vyznačující se zvýšeným obsahem prvků kyslíku, křemíku, hliníku, sodíku a draslíku. Název pochází z angličtiny – **FEL**dspar (živec) + **Silica** (oxid křemičitý). [7]



Většina živců se tedy skládá z těchto složek:

- a) ortoklasová složka - Or -  $K[AlSi_3O_8]$
- b) albitová složka - Ab -  $Na[AlSi_3O_8]$
- c) anortitová složka - An -  $Ca[Al_2Si_2O_8]$

Tyto jednotlivé složky se mohou mezi sebou míchat. Tato schopnost je závislá na okolních termodynamických podmínkách, především teplotě, během kterých dochází ke krystalizaci živců. Zatímco při nižších teplotách krystalizace (například na hydrotermálních žilách) je schopnost Or a Ab složky mísit se omezena, při vysokých teplotách vzniku živců (například v horkém magmatu) se spolu mohou Or a Ab složky míst v libovolném poměru. Omezena je rovněž možnost mísení Or a An složky za teplot běžně se vyskytujících v zemské kůře. Zato An a Ab složka se spolu mohou dokonale mísit v jakémkoliv poměru [10, 11].



Obr. 4: Na-K-Ca diagramy ukazující možnosti vzniku různých živců v závislosti na teplotě [11].

Teplota krystalizace živců a jejich teplotní historie má rovněž vliv na distribuci a pravidelnost či nepravidelnost Al atomů v prostorové krystalické mřížce. Ty, které vykrytalizovaly velmi rychle, vykazují vysoký stupeň neuspořádanosti Al atomů – náhodné obsazování tetraedrických pozic. Bývají označovány jako vysoké – „high“, například vysoký albit či sanidin. Naopak ty, které vykrytalizovaly pomalu a zvolna, mají

vysoký stupeň uspořádanosti atomů Al, jsou tedy označovány jako nízké – „low“, například nízký albit [6].

### 4.3. Dělení živců

Z chemického hlediska tedy můžeme živce rozdělit do tří skupin:

1. sodno-draselné živce – alkalické, tvořeny především složkami Or a Ab, přičemž živce s převažující Or složkou se označují jako draselné. Poměr Al : Si = 1 : 3.
2. sodno-vápenaté živce – tzv. plagioklasy, tvořeny především složkami An a Ab. Poměr Al : Si je v rozsahu 1 : 3 až 1 : 1. Tvoří řadu s krajními členy albitem a anortitem.
3. barnaté živce – v přírodě se vyskytují relativně vzácně - celsián  $BaAl_2Si_2O_8$ , draselno-barnatý hyalofán  $(K,Ba)[Al(Si,Al)Si_2O_8]$  [6, 10].

#### 4.3.1 Sodno-vápenaté živce

Jelikož se spolu mohou v živcích anortitová složka s albitovou mísit v libovolném poměru, vytvářejí tak plynulou řadu, která se nazývá plagioklasy. Ty se v závislosti na množství jednotlivých složek rozdělují podle následující tabulky.

Tab. 1: Vliv množství Ab a An složek na zařazení živce

Název plagioklasu	% Ab	% An
Albit	100 – 90	0 – 10
Oligoklas	90 – 70	10 – 30
Andezín	70 – 50	30 – 50
Labradorit	50 – 30	50 – 70
Bytownit	30 – 10	70 – 90
Anortit	10 – 0	90 – 100

V závislosti na množství anortitové složky (udává se v mol. %  $An^3$  a vyjadřuje míru bazicity plagioklasu) se rovněž dají rozdělit na:

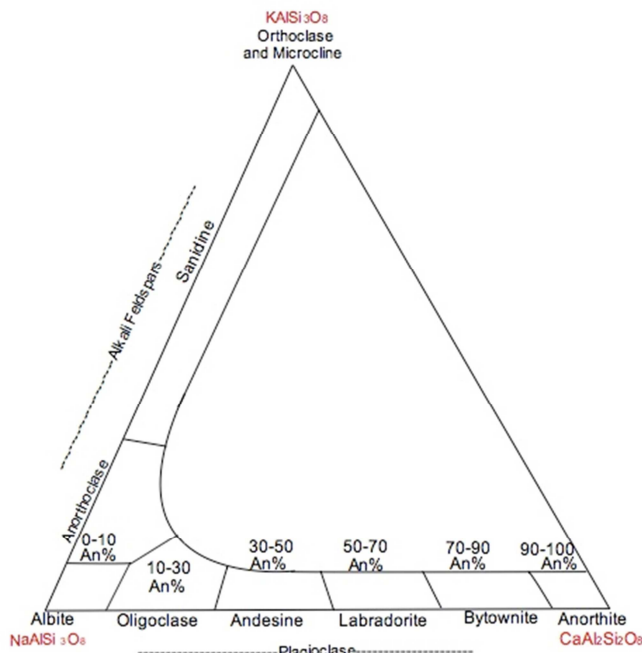
1. bazické –  $An_{100}-An_{61}$

<sup>3</sup> Počet mol. % An se uvádí v podobě dolního indexu.

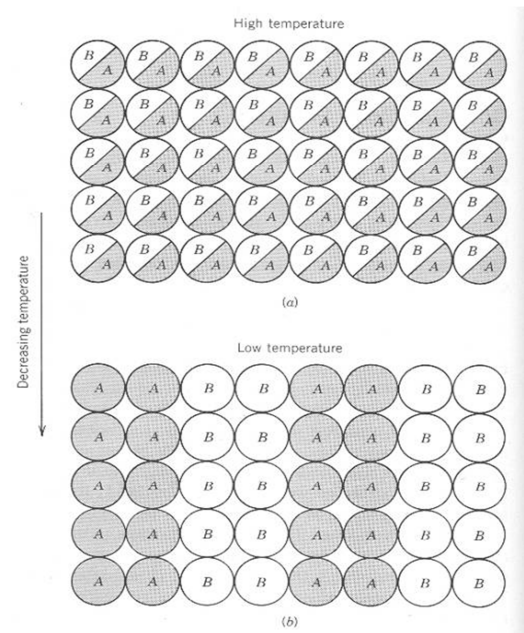
2. neutrální –  $An_{60}-An_{31}$

3. kyselé –  $An_{30}-An_{01}$

Albit se řadí jak mezi plagioklasy, tak mezi alkalické živce, jak je zřejmé z grafu níže. S ortoklasem se může neomezeně mísit pouze za vysokých teplot, při ochlazování směsi dochází k tzv. exsoluci, tedy odměšení v podobě lamel. Pokud převažuje ve směsi ortoklasová složka, nazývá se pak tato struktura pertit, v opačném případě antipertit [6,10].



Obr. 5: Trojúhelníkový fázový diagram ortoklas - albit - anortit a oblasti vzniku živcových minerálů [12]



Obr. 6: Proces exsoluce ve struktuře minerálů. Při vysoké teplotě jsou různé atomy uspořádány ve struktuře statisticky pravidelně, při snížení teploty dojde k jejich uspořádání a vzniknou dvě oddělené fáze. [13]

Anortit se jako surovina pro keramiku v přírodě samostatně nevyskytuje, pouze ve směsných živcích spolu s albitem [1].

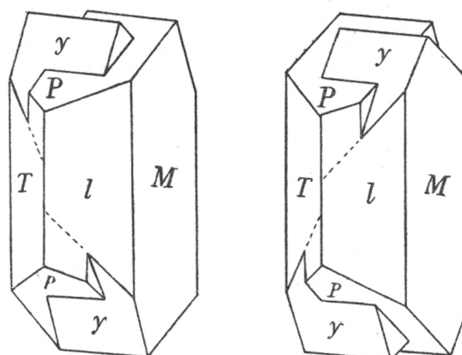
#### 4.3.2. Sodno-draselné živce

Skládají se z albitové a ortoklasové složky, přičemž tyto dvě jsou dokonale mísitelné pouze za vysokých teplot. Kromě albitu zde patří další 4 formy draselných živců s různě velkými příměsemi Ab [1].

1. Sanidin – vysokoteplotní, neuspořádaná (distribuce atomů K v tetraedrech) forma s podstatnou příměsí sodíku. Vykřystaloval při teplotách  $950\text{ }^{\circ}\text{C} - 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Monoklinický.

2. Ortoklas - nejznámější draselný živec, vykrytalizoval při nižší teplotě než sanidin a jeví tak známky uspořádanosti – jednoduše řečeno je přechodným stadiem mezi sanidinem a mikroklinem. Pokud je množství sodíku vyšší než množství draslíku, nazývá se anortoklas. Monoklinický.
3. Mikroklin – uspořádaná forma draselného živce, triklinická soustava. Postupem času (stovky milionů let) se monoklinické draselné živce přemění na triklinické [10].
4. Adular – nejspůsobnější forma draselného živce, která vděčí své uspořádanosti nízké teplotě, při které vznikla – 400 °C. Obsahuje maximálně 15 % albitu [1].

Ortoklasy (ale mohou i plagioklasy) často tzv. dvojčatí – jev, při kterém dva nebo více krystalů sdílí společnou stěnu v krystalické mřížce či sebou prorůstají.



Obr. 7: Zdvojitý krystal ortoklasu [14].

## 5. Výpal

Po vytvoření keramického tělesa a jeho vysušení následuje v procesu výroby keramiky výpal. Během výpalu, který je cenově a energeticky nejnáročnějším procesem v keramické výrobě, dochází v závislosti na teplotě k těmto jevům:

1. < 300 °C – vypařování fyzikálně vázané vody
2. 450 – 700 °C – dehydroxidace jílových minerálů, rozklad kaolinitu, illitu, montmorillonitu, vznik metakaolonitu, vznik napětí ve střepu v důsledku smrštění
3. 300 – 1040 °C - vyhořívání organických látek a lehviv
4. 400 – 1000 °C - vratné a nevratné modifikační přeměny křemene (popsané v kapitole 3.1.2), rozklad síranů, oxidů, uhličitánů
5. > 1000 °C – vznik nových krystalických fází, především mullitu z metakaolonitu, a cristobalitu z rozložených jílových minerálů či jiných reaktivních forem SiO<sub>2</sub>

6.  $> 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  – slinování a rozpouštění některých fází v tavenině [1].

## 5.1. Tavení živců

Živce, používané v keramickém průmyslu jako taviva, mají v závislosti na svém chemickém složení různou teplotu tání. Sodný živec, například albit, se taví při teplotě  $1118 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$  za vzniku taveniny o stejném složení, tedy kongruentně, zatímco draselný živec, například ortoklas, se taví při teplotě  $1150 \pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  za vzniku taveniny a krystalů leucitu  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ , tedy nekongruentně. Při smíchání obou živců v optimálním poměru, tedy 63,9 % sodného a 36,1 % draselného, je možné docílit vzniku taveniny při teplotě nižší, než je teplota tavení čistých živců – tavenina vznikne již při  $1078 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tuto teplotu je možno ještě snížit přidáním křemene. U sodného živce na  $1062 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$  (v poměru 68,37 % živce a 31,63 % křemene), u draselného až na  $990 \pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (v poměru 58,25 % živce a 41,75 % křemene). Toto je zároveň nejnižší teplota tání v soustavě  $\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Přídavek vápenatého živce anortitu ke směsi živců draselných a sodných teplotu tání směsi výrazně zvyšuje [1].

## 6. Slinování

Slinování je proces probíhající těsně pod teplotou tavení materiálu. U vícesložkových materiálů, například keramických, se teplota slinování řídí teplotou složky, která má nejvyšší teplotu tavení. Hnací silou slinování je snižování Gibbsovy volné energie soustavy na minimum vlivem teploty, tlaku a případně dalších faktorů [15]. K tomu dojde nahrazením povrchu s vysokou volnou energií (pevná fáze – plyn) nízkoenergetickým rozhraním zrn (pevná fáze – pevná fáze). Dojde rovněž ke zmenšení velikosti hranic zrn, tedy růstu větších krystalů na úkor menších [16]. Důsledkem tohoto procesu je odstranění vnitřních pórů materiálu, jeho zhutnění a zhrubnutí a zpevnění mikrostruktury. Slinování lze v zásadě rozdělit na:

1. slinování v pevné fázi – k němu dochází, dokud žádná složka směsi během slinovacího intervalu nepřejde do taveniny
2. slinování za přítomnosti kapalné fáze – jedna nebo více složek směsi dosáhne teploty tavení a přejde v taveninu

### 6.1. Stadia slinování

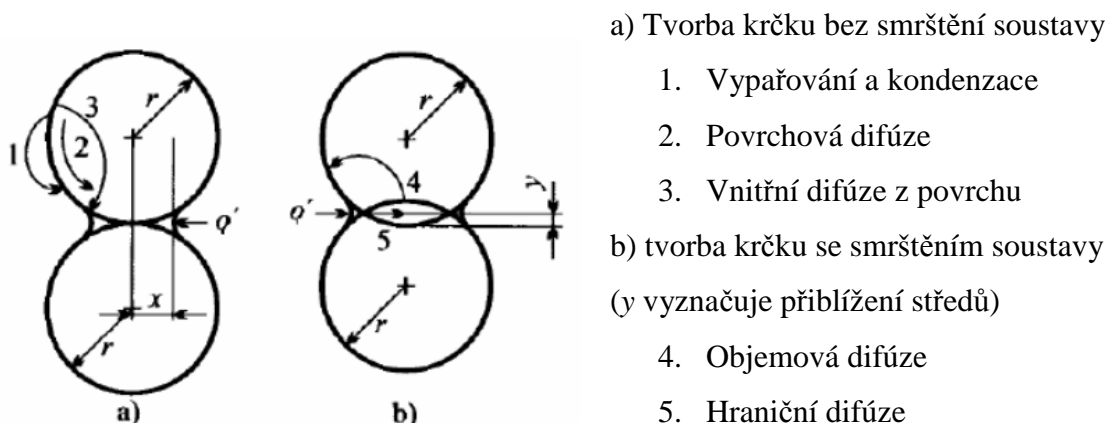
Obecně se uvažují tato 4 slinovací stadia:

1. Nulté stadium, přiblížení částic a tvorba krčků – během slisování práškové soustavy za pokojové teploty dojde ke změně bodového kontaktu částic vlivem sil Van der Waalsova typu. Částice se elasticky deformují a dojde ke vzniku tzv. krčků. Jejich velikost je přímo úměrná velikosti poloměru zrna a plošné hustotě Gibbsovy energie povrchu, nepřímo úměrná modulu pružnosti ve smyku slinované látky podle vzorce

$$x \approx r * \left( \frac{\gamma_s}{10rG} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6 - 1)$$

x – velikost krčku, r – poloměr zrna,  $\gamma_s$  – plošná hustota Gibbsovy energie povrchu, G – modul pružnosti ve smyku slinované látky

2. Počáteční stadium – krčky, nacházející se mezi zrny, nyní dosahují cca 20 % velikosti plochy průřezů zrn. Jejich počet zůstává konstantní, stejně tak jejich velikost a struktura. Počet pórů zůstává rovněž zachován.
3. Střední stadium – dojde ke zhruba 6% lineárnímu smrštění slinovaného tělesa v důsledku přibližování středů částic. Pórovitost materiálu se teoreticky sníží z cca 20 % na 8 % (prakticky na 5 až 15 %). Kromě samotného snížení počtu pórů vznikají rovněž kanálkovité póry a dochází k růstu velikosti zrn. Plochy krčků se začínají přibližně rovnat ploše průřezu zrn. Konec stadia je vymezen počátkem vzniku uzavřených pórů.
4. Konečné stadium – dochází k přerušení kanálkovitých pórů a vznikají kulovité uzavřené póry, které se zmenšují a klesá jejich počet, za narůstající rychlosti růstu zrn. V závislosti na této rychlosti může dojít buď k postupnému zmenšování velikostí pórů až do jejich úplného vymizení a dosažení teoretické hustoty materiálu nebo k uzavření pórů, které jsou na hranicích zrna, do těchto zrn. K tomu dochází, pokud je rychlost růstu zrn příliš vysoká, při 92 až 98 % hustotě materiálu [1].



Obr. 8: Model slinování dvou kulových částic bez přítomnosti kapalně fáze [1].

## 7. Porcelán

Porcelán je materiál s téměř nulovou nasákavostí, bílým transparentním střepem homogenního charakteru a zároveň relativně vysokou mechanickou pevností, mrazuvzdorností a chemickou odolností. Podle surovinové směsi a teploty výpalu se porcelán dělí na měkký a tvrdý. Historicky vedl vývoj porcelánových receptur od měkkého k tvrdému, jehož ideální složení je hmotnostních 50 % plaveného kaolinu, 25 % křemene a 25 % draselného živce. Tomuto surovinovému složení odpovídá chemické složení hmotnostních 64,4 %  $\text{SiO}_2$ , 24,4 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4,2 %  $\text{K}_2\text{O}$  (ztráta žíháním 7,0 %).

### 7.1 Měkký porcelán

Měkký porcelán se vyznačuje nižší teplotou výpalu, 1300 °C v oxidační atmosféře, které je dosaženo použitím taviv s nižší teplotou tání nebo změnou složení živcových taviv – místo draselných se použijí živce směsné, například draselnosodné. Současně se jejich obsah ve směsi zvýší na 35 – 40 % hmotnostních. Měkký porcelán je oproti tvrdému porcelánu po výpalu křehčí, má nižší mechanické pevnosti i nižší tepelnou stabilitu, zejména odolnost proti náhlým změnám teploty. Dělí se na 3 druhy:

1. Živcové
2. Fritové
3. Kostní

#### 7.1.1 Živcový porcelán

Živcové porcelány obsahují ve směsi plavený kaolin jakožto plastickou surovinu, pegmatit a dolomit jakožto suroviny tvořící skelnou fázi, oxid hlinitý jakožto plnivo a křemen je do

směsi vnášen pegmatitem a živci. Teplota výpalu 1160 – 1180 °C. Nasákavost do 0,5 %. Glazuje se bílou krycí glazurou.

### **7.1.2 Fritový porcelán**

Fritové porcelány obsahují ve směsi fritu jako tavivo. Frita je uměle vyrobené tavivo získané roztavením vhodných surovin, některých ve vodě rozpustných. Ideální fritou je například roztavená směs sody, potaše, sádrovce a křemenného písku, následně prudce ochlazená ve vodě. Výsledkem je velmi snadno melitelné granulované sklo. Nasákavost do 0,2 %, glazuje se transparentní glazurou.

### **7.1.3 Kostní porcelán**

Kostní porcelány obsahují ve směsi 20 až 45 % hmotnostních kostního popela, rovněž obsah živcových písků se pohybuje v rozmezí 20 až 45 % hmotnostních. Kostí obsahují hydroxyapatit ( $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ ) a karbonátoapatit ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Dnes se může kostní popel nahradit 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 fosforečnany. Teplota výpalu 1200 – 1280 °C. Při teplotě nad 1000 °C z apatitu vzniká fosforečnan vápenatý a uvolněný oxid vápenatý, který reaguje s produkty tepelného rozkladu metakaolinitu za vzniku anortitu. Nad teplotu 1200 °C opětovně vzniká anortit a to reakcí oxidu vápenatého s volným křemenem.

## **7.2 Tvrdý porcelán**

Tvrdý porcelán je zcela hutný materiál jemně zrnité mikrostruktury střepu bílé barvy, který není nasákavý ani pod tlakem. Pro užitkové či umělecké účely může být vyžadována transparentnost střepu, která u technického porcelánu není nutná. Musí ovšem být dodržena dokonalá hutnost, tedy střep obsahující pouze uzavřené póry, vysoká elektrická (porcelán je elektrický izolant) i mechanická pevnost, chemická odolnost a odolnost proti náhlým změnám teploty. Ideální surovinové složení se skládá z 50 % plaveného kaolinu, 25 % křemene a 25 % draselného živce (hmotnostních). Teplota výpalu se pohybuje od 1350 do 1430 °C, přičemž pecní atmosféra se postupně mění z oxidační přes redukční po neutrální. Do teploty 1050 °C se vypaluje oxidačně kvůli zamezení usazování uhlíku, vylučovaného ze spalín, ve střepu. V intervalu 1050 – 1250 °C se vypaluje v redukční



atmosféře při spalovacím poměru vzduchu  $n \approx 0,7^4$ . Nad teplotu 1250 °C se vypaluje v téměř neutrální atmosféře při spalovacím poměru  $n \approx 0,95 - 0,98^4$  [1].

## 8. Vliv granulometrie

Mechanické vlastnosti keramického střepu jsou silně ovlivněny jejich mikrostrukturou. V případě porcelánu, pevnost finálního výrobku je dána složitou interakcí řady výrobních parametrů jako například charakteristika a složení výchozích materiálů, podmínky mletí a formování výrobku, a jeho slinování – pecní atmosféra, teplota tavení jednotlivých složek směsi a doba a teplota výpalu. Všechny tyto parametry významně ovlivňují vznik mikrostruktury a tvorbu jednotlivých fází během slinování.

Základní koncept lomové pevnosti keramiky byl vytvořen především Davidgem a Evansem. Kombinuje základní myšlenku koncentrace napětí kolem vad, představenou Griffithem v roce 1920, s principy lineární elastické lomové mechaniky, představenou ve 40. letech. Základní rovnice zlomové pevnosti keramiky je:

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} * \left[ \frac{2\gamma_i E}{c} \right]^{1/2} \quad (7-1)$$

kde  $\sigma_f$  je lomová pevnost,  $\gamma_i$  je měrná povrchová energie, E je Youngův modul pružnosti, c je velikost vady, Y je kalibrační faktor lomové mechaniky závislý na geometrii vzorku a trhliny

Dle lomové mechaniky je faktor kritické intenzity napětí (faktor zohledňující koncentraci napětí kolem čela trhliny),  $K_{Ic}$ , dán rovnicí:

$$K_{Ic} = Y\sigma_f c^{1/2} \quad (7-2)$$

Z rovnic x a y lze vyčíst, že lomová energie pro vznik trhliny,  $\gamma_i$ , a faktor kritické intenzity napětí,  $K_{Ic}$ , jsou spojeny tímto vztahem:

$$K_{Ic} = (2\gamma_i E)^{1/2} \quad (7-3)$$

---

<sup>4</sup> Poměr skutečného a teoretického vzduchu při spalování

Podle Evanse a Davidgeho je zřejmé, že pevnost keramického tělesa je závislá na dvou základních parametrech, tedy velikosti vady či trhliny  $c$  a faktoru kritické intenzity napětí  $K_{Ic}$ . Ten může být zaměněn za lomovou energii  $\gamma_i$ . Faktor kritické intenzity napětí (nebo lomová houževnatost) může být považován jako faktor reprezentující vnitřní schopnost křehkého materiálu, podléhajícího mechanickému zatížení, odolávat vzniku trhliny a jejímu dalšímu šíření. K němu se můžou dále přidat vnitřními znaky jako například mód zatěžování<sup>5</sup>, vliv vnitřního napětí, přítomnost vyztužovacích prvků a pevnost mezi vazbami ve vícefázové či skelnou fázi obsahující mikrostrukturu. Na druhou stranu velikost vady je dána největší nehomogenitou v mikrostrukturu, která způsobuje koncentraci napětí při zatížení. Defekty způsobující vznik trhlín mohou být jakékoliv vnitřní nerovnoměrnosti na mikrostrukturální úrovni jako například zbytkové póry, zvětšená zrna, mikroskopické odřeny povrchu, porušené vazby zrn či malé částičky nečistot. Pokud je všem těmto nerovnoměrnostem zabráněno, pak vhodná velikost zrna, tedy zrna největší, mohou být nerovnoměrností určující pevnost materiálu. Cílem při vývoji keramiky o vysoké pevnosti je tedy získat co nejvyšší lomovou houževnatost a omezit mikrostrukturální nehomogenity co nejvíc to jde [17].

Existují 3 teorie vysvětlující pevnost porcelánu – mullitová hypotéza, disperzní hypotéza a hypotéza vyztužování matrix.

Mullitová hypotéza předpokládá, že pevnost porcelánu výhradně závisí na vzájemném zaklesnutí jemných mullitových jehliček. Konkrétně čím více mullitu a vzájemného zaklesnutí mullitových jehliček, tím vyšší ohybová pevnost. Proto ohybová pevnost porcelánu závisí na podmínkách, které ovlivňují množství a velikost mullitových jehliček, jako například vypalovací teplota.

Disperzní hypotéza předpokládá, že rozptýlené částice ve skelné fázi porcelánu, například krystaly křemene a mullitu, limitují velikost Griffithových vad, což vede ke zvýšení pevnosti.

Koncept hypotézy vyztužování matrix se zabývá rozvojem tlakového napětí ve skelné fázi jakožto výsledek rozdílných koeficientů tepelné roztažnosti rozptýlených částic či krystalické fáze (obvykle křemenné) a obklopující skelné fáze. Čím větší tyto tlaky jsou, tím vyšší je pevnost porcelánu. Tento jev se nazývá „efekt předpětí“.

---

<sup>5</sup> Mód 1 - Rozevřací (tahové napětí normálové k rovině trhliny)

Mód 2 – Smykový (smykové napětí rovnoběžné k rovině trhliny a kolmé k čelu trhliny)

Mód 3 – Stříhový (stříhové napětí rovnoběžné jak k rovině trhliny, tak k čelu trhliny)

Přestože se obecně předpokládá, že obecná teorie pevnosti porcelánu zahrnuje všechny výše uvedené principy zvyšování pevnosti, není zcela jasné, zda má zbytkový křemen negativní či pozitivní vliv na pevnost porcelánu. Většina výzkumů, podporujících mullitovou nebo disperzní hypotézu, tvrdí že zbytkový křemen ve vypálených tělesech pevnosti porcelánu škodí kvůli  $\alpha$ - $\beta$  transformaci křemene během chladnutí. Bylo zjištěno, že zlepšené mechanické vlastnosti se objevují při sníženém obsahu křemene nebo při jeho rozemletí na prach. Na druhou stranu v souladu s hypotézou vyztužování matrix existuje přehršel experimentálních důkazů, že za určitých podmínek má zbytkový křemen pozitivní vliv na pevnost porcelánu. Bylo zjištěno, že maximální ohybová pevnost byla získána zvýšením obsahu zbytkového křemene a zajištěním velikosti zrn křemene v rozmezí 10-30 $\mu$ m [19].

## **8.1 Vliv granulometrie křemene**

Zrna křemene o různých velikostech mají významný vliv na mechanickou pevnost porcelánu. Má se za to, že ohybová pevnost porcelánu se zvyšuje se zvyšující se mezimřížkovou vzdáleností krystalů křemene, přičemž křemen je vystaven tahovému napětí, zatímco skelná matrix, obklopující zrna křemene, je vystavena tlakovému napětí (působí předpjatě), vylepšující mechanickou pevnost. Bylo rovněž zjištěno, že s ohledem na množství křemene v tělese, se efekt předpjatosti zvyšuje se zvyšujícím se množstvím zbytkového křemene. Co se týče velikosti zrna křemene, existují rozpory ohledně jeho vlivu na mechanickou pevnost porcelánu. Bylo experimentálně zjištěno, že výskyt vyššího množství jemně mletého křemene zvyšuje jeho pevnost. Některé vědecké poznatky ovšem tvrdí opak, tedy že nízký výskyt křemene poskytuje vyšší pevnosti [18]. Z tohoto důvodu byl vliv granulometrie křemene na vlastnosti porcelánu důkladně zkoumán.

### **8.1.1 Objemová hmotnost**

Objemová hmotnost se u porcelánových těles obecně se zvyšující se teplotou výpalu zvyšuje, dokud nepřesáhne maxima. Při vyšších vypalovacích teplotách by měl mít porcelán s obsahem jemnějších zrn křemene objemovou hmotnost vyšší. Z experimentu, porovnávající vlastnosti tří porcelánových stěpů o různých velikostech zrn křemene (<44  $\mu$ m, 44-66  $\mu$ m a 66-76  $\mu$ m) vyplynulo, že při 1300 °C je nejvyšší pro materiál obsahující zrna křemene <44  $\mu$ m, nad teplotu 1350 °C pak klesá. Rovněž nad tuto teplotu klesá objemová hmotnost u materiálů obsahující zrna křemene o velikosti 44-66  $\mu$ m, resp. 66-76

$\mu\text{m}$ , kvůli vyššímu rozvoji pórovitosti. Při vyšších teplotách se zvyšuje vnitřní pórovitost kvůli expanzi plynu v pórech (tzv. nadýmání – bloating), čímž se rapidně snižuje objemová hmotnost. Zdrojem tohoto nadýmání by mohl být kyslík uvolněný z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  při přechodu na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### 8.1.2 Zdánlivá pórovitost

Pórovitost ovlivňuje pevnost keramického střepu. Pórovitý porcelán je mechanicky slabý, zatímco nízká pórovitost dodává střepu vyšší pevnost. Ta je závislá na velikosti zrn křemene i na vypalovací teplotě. Zdánlivá pórovitost se snižuje se zvyšující se vypalovací teplotou, dosáhne minimální hodnoty a poté se opět zvyšuje. Při  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  má porcelán obsahující zrna křemene  $<44\text{ }\mu\text{m}$  nejnižší zdánlivou pórovitost (0,55 %). Zdánlivá pórovitost tohoto střepu je rovněž nižší než zdánlivá pórovitost u zbylých dvou střepů i nad teplotu  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Nasákavost je úměrná pórovitosti a proto má stejný efekt na ohybovou pevnost jako pórovitost.

### 8.1.3 Ohybová pevnost

Ohybová pevnost porcelánu se zvyšuje se snižováním velikosti zrna křemene a ve výše zmíněném experimentu dosáhla nejvyšší hodnotu (76,8 MPa) u střepu se zrny křemene  $<4\text{ }\mu\text{m}$ . Zbylé dvě byly značně nižší (44,41 MPa pro 44-66  $\mu\text{m}$  a 41,23 MPa pro 66-76  $\mu\text{m}$ ).

Ohybová pevnost se rovněž zvyšuje se vzrůstající teplotou výpalu a dosahuje maxima při  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  a zrna křemene  $<44\text{ }\mu\text{m}$ . Při dalším nárůstu teploty se pevnost snižuje kvůli mikrostrukturálním změnám způsobujícím vývin pórovitosti. Tento efekt se nejvíce projevil právě u střepu se zrnem křemene  $<44\text{ }\mu\text{m}$ , jehož pevnost při vypalovací teplotě  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  byla 46,4 MPa, poté se rychle se stoupající teplotou zvyšovala až dosáhla maxima a po překročení teploty  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  zase rapidně klesala až dosáhla hodnoty 34,9 MPa při teplotě pálení  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , což je ještě méně, než při první teplotě  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Pevnost zbylých dvou střepů s většími zrny křemene měla taktéž tendenci se se zvyšující teplotou výpalu zvyšovat, nicméně tento nárůst nebyl tak prudký – z 27,8 MPa (44-66  $\mu\text{m}$ ) a 30,16 MPa (66-76  $\mu\text{m}$ ) při teplotě  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  na 49,9 MPa při teplotě  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  (u obou granulometrií). S dalším zvýšením teploty nastal rapidní pokles teploty až téměř k „počáteční“ pevnosti u teploty  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Z rentgenové difraktometrie poté vyšlo najevo, že vznik mullitu, který je nositelem pevnosti, je ovlivněn vypalovací teplotou a velikostí zrna křemene do velikosti zhruba  $<44\text{ }\mu\text{m}$ , větší zrna mají pak na množství mullitu a pevnost opačný efekt [18].

Z jiného výzkumu, kde byly předmětem zkoumání především pevnost a lomová houževnatost (byla rovněž zkoumána velikost vad) porcelánu, se zkoumal vliv velikosti zrn křemene ve značně větším rozmezí, než ve výše zmíněném experimentu. Bylo vyrobeno 8 směsí o různé granulometrii křemene – průměrné velikosti zrn A -101; B - 45; C - 43; D - 30; E - 7,2; F - 7,4; G - 8,7 a H - 2,8  $\mu\text{m}$  (rsp. největší velikosti zrn 400, 270, 140, 75, 50, 32, 31 a 11  $\mu\text{m}$ ). Z výsledků vyplynulo, že jak pevnost tak lomová houževnatost jsou silně ovlivněny velikostí zrn křemene. Jak se postupně velikost křemenných částic zmenšovala a vstupní surovina se stávala jemnější, obě veličiny se významně zvyšovaly, dosáhly maxima a poté se mírně snižovaly. Optimální velikost zrn křemene pro maximální pevnost se jevila  $<30\mu\text{m}$ , jelikož i směs D, obsahující zrna o průměrné velikosti 30  $\mu\text{m}$ , stejně obsahovala 10 % zrn o velikosti 48  $\mu\text{m}$ , což bylo považováno za důvod nízké lomové houževnatosti ( $0,95 \pm 0,06 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , zatímco u směsi E, obsahující zrna o průměrné velikosti 7,2  $\mu\text{m}$  a 10 % zrn o velikosti 18,7  $\mu\text{m}$  už vykazovala lom. houževnatost o poznání vyšší –  $1,38 \pm 0,14 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ). Jak pevnost, tak lomová houževnatost byly velikostí křemene ovlivňovány stejnou měrou, pouze u směsi s největší velikostí zrn křemene byl mezi nimi významný rozdíl. To naznačuje, že zrna křemene menší než 45  $\mu\text{m}$  (C až H) nemají na velikost vad přílišný vliv. Ve směsích A a B, obsahující největší zrna křemene, se velikosti vad rovnaly maximálním velikostem zrn křemene. Z toho se dá usuzovat, že v těchto směsích fungovaly zrna křemene jako vady určující pevnost, zatímco u směsí C až H byly vady zřetelně větší než zrna křemene a rovněž byly víceméně velikostně konstantní a nezávislé na velikosti zrn křemene.

Výskyt těchto větších, pevnost určujících, vad musí být posuzována spolu s mikrotrhlinami, které se běžně vyskytují v porcelánech obsahující křemen jako ostřívo. Existuje shoda ohledně příčiny výskytu těchto mikrotrhlin v porcelánech. Kvůli velkému koeficientu tepelné roztažnosti křemene a malému koeficientu tepelné roztažnosti skelné matrix jsou vyvíjena napětí uvnitř a kolem křemenných částic po vychladnutí z vypalovací teploty. Fázová přeměna křemene může rovněž hrát důležitou roli při tvorbě mikrotrhlin. Radiální tahové napětí se vytváří v částici a okolní matrix, stejně tak jako tangenciální tahové napětí se vytváří v částici a tangenciální tlakové napětí v matrix na rozhraní fází. Pokud je úroveň napětí dostatečně vysoká, vytvoří se trhlinky napříč částicemi a obvodové trhlinky kolem nich. To se potvrdilo rastrovací elektronovou mikroskopií, která ukázala příčnou trhlinu v zrně o velikosti cca 20  $\mu\text{m}$ , rozdělujíc tuto částici na 2 kusy, a obvodové trhlinky obklopující částici o velikosti 35  $\mu\text{m}$  ve směsi C. Ve směsi H byly pozorovány trhliny ve skelné matrix o velikosti až 80  $\mu\text{m}$ , značně převyšujíc velikosti křemenných

částic. Nicméně se usuzuje, že pravděpodobnost nalezení mikrotrhlin o větším rozpětí je vyšší u materiálu s většími křemennými zrny.

Předpokládá se, že tyto mikrotrhlinky během zatěžování rostou až do takové velikosti, že způsobí destrukci materiálu. Během růstu se mohou spojit s jinými mikrotrhlinkami do jedné větší, která roste, dokud nedosáhne kritické velikosti určené Griffithovou rovnicí (7-1). Po shrnutí těchto informací vychází najevo, že efekt velikosti křemenných zrn na pevnost porcelánu vchází v platnost, když se vezme v úvahu vývin vad způsobujících zlomení materiálu. U směsí s jemněji namletým křemenem (C až H) se vytvářely při zatěžování vady o konstantní velikosti pocházející z již existujících mikrotrhlinek, které rostly do velikosti a případně se spojovaly. Rozdíl v pevnostech byl způsoben rozdílným koeficientem kritické intenzity napětí  $K_{Ic}$ , zatímco u směsí s hruběji namletým křemenem (A a B) byla samotná velká zrna křemene vadou určující jejich pevnost.

Co se týče koeficientu kritické koncentrace napětí  $K_{Ic}$ , musí být brány v potaz tyto dva jevy:

1. Silný efekt velikosti křemenných částic na  $K_{Ic}$ , který tento koeficient zvyšoval až na dvojnásobek a víc
2. Tvorba mikrotrhlin ve skelné matrix

Má se za to, že tyto dva jevy na sobě nejsou nezávislé, naopak – zvýšení houževnatosti se připisuje zvýšenému počtu mikrotrhlin. Jejich přínos se připisuje různým efektům. Jedním z vysvětlení je, že upravují napětově-deformační vlastnosti v oblasti před čelem trhliny, jelikož zde snižují modul pružnosti. To má za následek rozložení vnějšího napětí do většího objemu, čímž „zaštiťují“ čelo trhliny před aplikovaným napětím. Proto, aby vznikl zlom, musí být napětí zvýšeno, čímž dojde ke zvýšení odolnosti proti zlomu, tedy ke zvýšení lomové houževnatosti. Jiný pohled na věc říká, že mikrotrhlinky v napjaté oblasti před hlavní trhlinou (způsobující zlom) rostou subkritickou rychlostí, čímž pohlcují energii jinak nutnou k růstu hlavní trhliny. Výsledkem je zvýšení lomové houževnatosti.

Napětí potřebné k tvorbě mikrotrhlinky může být vyvinuto buďto rozdílným tepelným koeficientem roztažnosti fází nebo fázovou přeměnou fází doprovázenou objemovou změnou. Rozdíl koeficientů tepelné roztažnosti mezi křemenem a skelnou fází je natolik velký, aby vyvodil místní napětí o velikosti téměř 1000 MPa.

Klíčovým faktorem pro vyztužování matrix mikrotrhlinkami je jejich hustota na jednotku objemu. Aby mikrotrhlina vznikla, je zapotřebí minimální velikosti křemenného zrna.

Pouze zrna o velikosti  $d$  větší než je kritická velikost, potřebná ke vzniku mikrotrhliny,  $d_{crit}$ , jsou schopna vytvořit mikrotrhlinu. Dá se tedy předpokládat, že hustota mikrotrhlin se bude zvyšovat se zvyšujícím se množstvím zrn o velikosti větší, než  $d_{crit}$ . Od směsi A až po směs E se velikost zrn snižovala, zatímco jejich hmotností podíl ve směsi zůstával konstantní. To znamená, že hustota zrníček na jednotku objemu se zvyšovala. Toto navýšení je podstatné především proto, že je třeba mnohem většího počtu částic k dosažení potřebného objemového tření (vyvolaného buďto teplotou nebo fázovou přeměnou), když je jejich velikost snížena. Předpokládá se tedy, že podíl částic o velikosti  $d > d_{crit}$ , se zvýšil, a tudíž se zvýšila hustota mikrotrhlin a tedy i lomová houževnatost. Ve směsích G až H se naopak  $K_{Ic}$  lehce snižoval, což se dá vysvětlit zvýšeným podílem částic menších, než je  $d_{crit}$ , a tudíž menší hustotou mikrotrhlin [17].

Z výzkumu zaměřeného na vliv velikosti křemenných zrn, jejich obsahu, vypalovací teplotě a době výpalu vyplynulo, že poslední 3 parametry neměly zdaleka tak významný vliv, jako velikost zrn křemene. Ohybová pevnost je ovlivňována přímo zavedením tlakových napětí do skelné matrix a nepřímo skrze příhodný vývoj mikrostruktury. Nejvyšší ohybovou pevnost vykazovaly porcelány se zrny křemene v rozmezí velikostí 5-20  $\mu\text{m}$ . Hrubější zrna měla za následek omezenou ohybovou pevnost kvůli špatné mikrostruktuře, zejména kvůli rozvoji pórovitosti charakterizované velkými a nepravidelnými póry, které byly spolu propojeny. Naopak použití jemnějších zrn mělo za následek snížení ohybové pevnosti kvůli omezenému efektu předpětí. Tyto výsledky podporují především hypotézu vyztužování matrix, zatímco pozitivní vliv obsahu mullitu na ohybovou pevnost se nepotvrdila [19].

## 8.2. Vliv granulometrie živce

Z výzkumu zabývajícím se vlivem jemnosti mletí živce (standardní porcelánové těsto používané pro průmyslovou výrobu porcelánových dlaždic a 3 další těsta s nadsítným zbytkem živce na sítě s velikostí oka 45  $\mu\text{m}$  2,1 %, 4,3 % a 8,9%) vyplynulo, že nedostatečné mletí živce je zodpovědné za širší rozmezí velikosti pórů a nižší zdánlivou hustotu keramických výlisků. Toto širší rozmezí znamená, že ve výlisku se nachází póry o větším průměru, což má za následek narušení slinovacího procesu z důvodu vyšších teplot potřebných k maximálnímu slinutí, ústíc ve výrobky s nízkou zdánlivou hustotou a nízkou odolností proti skvrnám. Tyto póry jsou eliminovány slinováním během slinování s tekutou fází. Nejdůležitější materiál, který je zodpovědný za množství, chování a vlastnosti tekuté

fáze během slinování a tedy schopnosti póry eliminovat, je živce. Velikostní rozmezí živcových částic ovlivňuje vývoj mikrostruktury během lisování (zejména objem pórů) a jejich reaktivitu během slinování. V porovnání se standardním porcelánovým těstem, používaným pro průmyslovou výrobu porcelánových dlaždic, znamenalo použití hrubších živcových částic zvýšení maximální teploty během slinování. To proto, že zhutňovací proces probíhající během slinování zahrnuje tvorbu tekuté fáze, proto čím větší živcové částice, tím menší jejich měrný povrch, který se účastní slinovacího procesu.

Při porovnání vlastností výlisků (jejich zdánlivé hustoty) a vypálených vzorků vyšlo najevo, že těsta s původně vyšším objemem pórů nakonec dosáhly nejvyššího stupně zhutnění během procesu slinování. To proto, že přestože použití jemnějšího živce je hlavním důvodem nižší zdánlivé hustoty výlisku, během slinování zvyšují tyto jemné částice reaktivitu materiálu a obsah tekuté fáze, čím přispívají k procesu zhutnění. Délkové smrštění bylo nejvyšší u vzorků s nejjemněji mletým živcem, nejnižší u vzorků s nejhruběji mletým živcem. Obecně se se zvyšující teplotou výpalu snižovalo, kromě vzorku s nadsítným zbytkem 2,1 %, kde zaznamenalo mírný nárůst u teploty 1230 °C (cca 10,9 % při teplotě 1200 °C a 11,6 % při teplotě 1230 °C). Při dalším zvýšení opět klesalo. [20].

### **8.3 Vliv kombinovaného mletí křemene i živce**

Ekonomičnost mletí vstupních materiálů byla předmětem výzkumu, v němž se mlela v agitátorovém kulovém mlýně (mlýn schopný mlít materiál až do nanometrových velikostí) porcelánová břečka používaná při tlakovém lití při průmyslové výrobě. Skládala se z 36,85 % kaolinu, 12,73 % živce, 17,42 % křemene a 33 % vody (hmotnostních) a komerčního deflokulačního činidla. Po odečtení podílu vody to odpovídá složení 55 % kaolinu, 19 % živce a 26 % křemene (hmotnostních). Půlka břečky se nemlela vůbec a byla použita jako referenční vzorek, druhá půlka se mlela po dobu 720 minut. Nejvyšší velikost zrn se se zvyšující dobou mletí exponenciálně snižovala, až se tento trend zpomalil natolik, že nemělo smysl dále mlít. Průměrná velikost 10 % nejmenších zrn se téměř neměnila kvůli přirozené jemnosti kaolinových zrníček, na něž nemělo mletí pouze malý vliv. Z těchto důvodů bylo mletí ukončeno, jelikož by mělo za následek pouze zvyšující se energetickou náročnost. Průměrná velikost zrn nemletého materiálu byla  $5,0 \pm 0,51 \mu\text{m}$ , zatímco u mletého materiálu pouze  $0,90 \pm 0,01 \mu\text{m}$ . Jak se velikost částic snižovala,



rozdělení jejich velikostí se z bimodálního stalo monomodální a zúžilo se.<sup>6</sup> Z hlediska slinování je bimodální rozdělení velikostí zrn lepší než monomodální při stejné průměrné velikosti zrn, kdežto zjemněním materiálu mletím a tím zvýšením jeho měrného povrchu, se tato nevýhoda monomodálního rozdělení vyruší.

Po vypálení byl vidět jasný rozdíl mezi mletým a nemletým materiálem. Nemletý materiál dosáhl maximálního smrštění při teplotě 1422 °C a to 6,6 %, mletý materiál dosáhl maximálního smrštění již při 1244 °C a to 11,4 %. To značí, že teplota slinutí může být mletím snížena až o 180 °C a výsledkem bude i tak velmi slinutý výrobek. Díky tomu, že jemné částice zvyšují množství kontaktních bodů mezi jednotlivými částicemi během izostatického lisování, je slinování urychleno. Samotný proces slinování začal při teplotě zhruba o 33 °C nižší, než u nemletého vzorku. Rozdíl mezi lineárním smrštěním může být vysvětlen rozdílným množstvím a velikostí pórů ve výliscích. Zdánlivá hustota vylisovaných vzorků z nemletého materiálu byla vyšší (2090 kg/m<sup>3</sup>) než u vzorků z mletého materiálu (1800 kg/m<sup>3</sup>). To vyplývá ze zhutňovacího procesu při izostatickém lisování, kde monomodální rozdělení velikostí zrn ústí v nižší schopnost vyplnit daný prostor částicemi, než bimodální (menší částice „zapadnou“ do mezer mezi částicemi většími). Dalším důvodem je rovněž horší odvodušnění jemného materiálu během lisování, což má za následek nižší zdánlivou hustotu vzorku z mletého materiálu než z nemletého. Po slinutí už byly hustoty srovnatelné – 2520 kg/m<sup>3</sup> u nemletého, 2590 kg/m<sup>3</sup> u mletého.

Při pohledu rastrovacím elektronovým mikroskopem vyšlo najevo, že při konstantní pórovitosti měly vzorky s mletým materiálem mnohem menší velikosti pórů oproti vzorkům s materiálem nemletým. To pravděpodobně vede ke zvýšené pevnosti, což ale nebylo bohužel předmětem výzkumu a tak zůstalo nepotvrzeno. Vzorek z nemletého materiálu obsahoval nepravidelné póry s širokým rozmezím velikostí, zatímco vzorek z mletého materiálu obsahoval převážně póry menší než 5 μm. Měření rtuťovou porozimetrií ukázalo, že nemletý vzorek obsahoval především póry o velikosti zhruba 10 μm, zatímco mletý vzorek obsahoval především póry o velikosti zhruba 3 μm. Nemletý vzorek měl objem otevřených pórů 7,5 %, mletý pouze 0,3 %.

Nemletý vzorek obsahoval zrna křemene a jehličkovitého mullitu, kdežto mletý vzorek obsahoval kubický mullit. To může být vysvětleno rozdílnými teplotami slinutí – primární kubický mullit vzniká z metakaolinitu při teplotách mezi 950 °C a 1000 °C, zatímco

---

<sup>6</sup> Při rozkreslení rozdělení do grafu se bimodální rozdělení vyznačuje 2 vrcholy, zatímco monomodální má vrchol pouze jeden.

sekundární jehličkovitý mullit krystalizuje z tekuté fáze při teplotách nad 1200 °C. Předpokládalo se, že obsah mullitu bude u mletého vzorku vyšší díky větší reaktivitě jemných částic, což se ale nepotvrdilo. Když se vzaly v potaz i rozdílné doby a teploty slinování, tedy 1500 °C a 311 minut u nemletého a 1300 °C a 271 minut u mletého, vyšlo najevo, že na tvorbu mullitu má větší vliv právě teplota výpalu než jemnost mletí.

Tento výzkum ukázal, že je možné omezit teplotu výpalu, a tím spotřebu energie, mletím vstupních surovin. Pro převedení tohoto poznatku do praxe je třeba porovnat množství energie vložené do mletí a množství energie ušetřené snížením teploty výpalu.

Při snížení teploty výpalu o 100 °C je množství ušetřené energie závislé na druhu pece – pohybuje se od 9 % do 15 %. To odpovídá přibližně 270 kWh/t. Obecně lze říct, že úspora energie bude větší u komorové pece než u pece tunelové. Spotřeba energie na mletí surovin v agitátorových kulových mlýnech se pohybuje od 3kWh/t do 600 kWh/t v závislosti na druhu mletého materiálu.

Aby mělo velmi jemné mletí surovin z důvodu úspory energie snížením teploty výpalu z ekonomického hlediska smysl, je třeba brát v potaz omezení doby mletí, omezení mletí pouze na tvrdé materiály (živec, křemen), optimalizaci velikostí mlecích koulí či druhu mlýna.

Je třeba provést další výzkumy v průmyslových pecích na téma omezení smrštění. Vzhledem k tomu, že se takto jemným mletím celkové smrštění zvýšilo, musely by se vyměnit formy, což je nerealizovatelné, protože by to vedlo k příliš vysokým nákladům. Aby byly nadále používány stávající formy, je třeba upravit smrštění optimalizací teplotního a časového režimu výpalu [21].

## **9. Částečná náhrada křemenného písku korundem**

Přidání oxidu hlinitého do porcelánového těsta má za následek vylepšené mechanické vlastnosti. Z výzkumů provedených na toto téma vyšlo najevo, že záměna křemene za korund snížila tepelně-objemové změny způsobené  $\alpha$ - $\beta$  transformací křemene, zvýšila pevnost, prodloužila dobu výpalu a zvýšila bělost porcelánu. V porcelánu s obsahem 30 % byla zjištěna ohybová pevnost až 240 MPa.

Byl rovněž proveden výzkum zabývající se přidáním oxidu hlinitého v podobě korundu do porcelánového těsta a vlivu velikosti jeho mletí na výsledné mechanické vlastnosti. Jako výchozí receptura se zvolila tato: 40 % kaolinitu, 30 % křemen a 30 % živce

(hmotnostních). Korund se přidal dvěma způsoby – adiční metodou a substituční metodou. Adiční metoda spočívala v jednoduchém přidání určitého množství korundu k již připravené směsi a to ve 3 variantách – přídavek 10 %, 25 % a 50 % hmotnostních. Substituční metoda spočívala v nahrazení určitého množství křemene korundem – 25 %, 50 % a 100 %.

U obou metod vedlo přidání korundu k zvýšení ohybové pevnosti. U adiční metody, kde bylo korundu přidáno více, se snížilo množství taveniny, což vedlo ke zvýšení teploty výpalu nutné k dosažení maximální pevnosti, zatímco u metody substituční zůstala víceméně stejná. U adiční metody se se zvyšující teplotou výpalu zvyšoval zhutňovací poměr<sup>7</sup> až do maximální hodnoty a poté se začal snižovat kvůli nadýmání těsta, což je pro slinování s tekutou fází typické. Podobné chování bylo pozorováno i u substituční metody. U obou metod vyšlo najevo, že nejvyšších pevností dosahovala těsta s nejvyšším množstvím korundu a nejnižších pevností referenční receptura. Mezi pevností a množstvím korundu byla prokázána lineární závislost. Co se teploty výpalu týče, se zvyšující se teplotou se zvyšovala i pevnost do maximální hodnoty, poté začala klesat. U substituční metody dosáhla jednotlivá těsta nejvyšších pevností při teplotě kolem 1200 °C, u adiční metody mezi 1250 °C až 1300 °C s výjimkou těsta s 50 % korundu, kde bylo dosaženo maximální pevnosti, 150MPa, při teplotě 1350 °C, což je o 50 % více, než u těsta s 25 % korundu. Referenční porcelán dosáhl pevnosti 80 MPa.

Na těstě o složení 7,5 % křemene, 22,5 % korundu, 30 % živce a 40 % kaolinitu byl zkoumán vliv jemnosti mletí korundu použitím 7 různých velikostí zrn – 0,88; 1,16; 1,57; 1,72; 2,61; 2,77 a 11,01 μm. Se zvyšující se velikostí zrna se zvyšovalo množství mullitu v krystalické fázi a snižovalo se množství korundu, což je vysvětlováno vznikem kubické fáze Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (korund je trigonální), tedy buďto čistým γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al spinel) nebo γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obsahujícím atomy křemíku (Al-Si Spinel). Nejvyšších pevností dosáhl porcelán se zrny korundu o velikosti zhruba 1-2 μm, 140 MPa, zatímco u zrn 0,88 μm 130 MPa a u zrn 11,01 μm pouze 120 MPa. To je vysvětlováno rozdílným vývojem trhlinek v mikrostruktuře [22].

---

<sup>7</sup> Schopnost menších zrníček vyplnit prázdny prostor mezi zrny většími

## 10. Praktická část

V rámci praktické části této práce byl studován vliv jemnosti mletí křemenného písku a živce na slínavost porcelánového střepu, zejména nasákavost, objemovou hmotnost, zdánlivou pórovitost, zdánlivou hustotu, smrštění výpalem a ohybovou pevnost.

Jako vstupní suroviny byly použity křemenný písek dodaný společností Sklopísek Střeleč a.s. o 3 různých granulometriích (ST2, ST6, ST9), uvedených v tabulce níže, a sodnodraselný živec FKS 0-5 společnosti KMK Granit a.s. a plavený kaolin Sedlec I.

Tab. 2: Granulometrické složení křemenných písků

	ST2	ST6	ST9		Metoda
Velikost středního zrna ( $d_{50}$ )	27	16	6	$\mu\text{m}$	laser
Měrný povrch	3274	4379	8592	$\text{cm}^2/\text{g}$	laser
> 90 $\mu\text{m}$	4,5			$\mu\text{m}$	sítování
> 63 $\mu\text{m}$	12			$\mu\text{m}$	sítování
> 45 $\mu\text{m}$		6,5	0,2	$\mu\text{m}$	sítování
> 40 $\mu\text{m}$	19			$\mu\text{m}$	sítování
> 45 $\mu\text{m}$	31	10	0,2	$\mu\text{m}$	laser
> 40 $\mu\text{m}$	35	15	06	$\mu\text{m}$	laser
> 32 $\mu\text{m}$	44	23	2	$\mu\text{m}$	laser
> 20 $\mu\text{m}$	58	43	10	$\mu\text{m}$	laser
> 15 $\mu\text{m}$	66	52	17	$\mu\text{m}$	laser
> 10 $\mu\text{m}$	73	63	29	$\mu\text{m}$	laser
> 5 $\mu\text{m}$	83	76	46	$\mu\text{m}$	laser
> 2 $\mu\text{m}$	93	90	71	$\mu\text{m}$	laser
> 1 $\mu\text{m}$	97	96	93	$\mu\text{m}$	laser

Tab. 3: Chemické složení použitých křemenných písků v %:

SiO <sub>2</sub>	99,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2
CaO + MgO	0,1
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0,1

Živec byl podroben mletí ve vibračním diskovém mlýnu značky FRITSCH po dobu 5 minut při rychlosti 1100 ot/min a poté přeset přes síta 0,063 mm a 0,09 mm, čímž vznikly 2 sady živcového prášku.

Tab. 4: Chemické složení živce v % (ztráta žíháním 1,09 %)

SiO <sub>2</sub>	73,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,47
TiO <sub>2</sub>	0,06
CaO	0,44
MgO	0,09
K <sub>2</sub> O	4,52
Na <sub>2</sub> O	4,10

Tab. 5: Mineralogické složení živce v %

Albit	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	48
Ortoklas	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	23
Křemen	SiO <sub>2</sub>	25
Kaolinit	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	2
Cinvaldit	K(LiFeAl) <sub>3</sub> (SiAl) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (F,OH) <sub>2</sub>	1
sericit		1

### 10.1 Pracovní postup

Z těchto 5 různých surovinových prášků bylo vyrobeno 6 těst a to jejich kombinacemi, tedy ST2 + Ž6, ST6 + Ž6, ST9 + Ž6, ST2 + Ž9, ST6 + Ž9, ST9 + Ž9 za použití receptury 50 % plaveného kaolinu, 25 % křemenného písku, 25 % sodnodraselného živce a vody v takovém množství, aby deformační poměr dle Pfefferkornova přístroje se pohyboval v rozmezí 0,4 - 0,45.

Následně byly zhotoveny cihelky o velikosti  $l = 100$  mm,  $š = 50$  mm a  $v = 20$  mm, které byly umístěny do sušárny a vysušeny při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Poté byly změřeny, aby se určilo délkové smrštění sušením. Následně byly vzorky vypáleny na teplotu 1250 °C a 1300 °C, změřeny, zváženy a byla určena jejich nasákavost, objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost, zdánlivá hustota a smrštění výpalem. Následně byly vzorky podrobeny trojbodovému ohybovému zatížení do jejich úplné destrukce a byla stanovena jejich pevnost v tahu za ohybu.

## 10.2 Metodika zkoušek

### Nasákavost - NV

Stanovení nasákavosti bylo provedeno vakuovou metodou. Vzorky byly zváženy v suchém stavu, poté vloženy do vakuové komory, kde byl vyvozen podtlak 80 kPa. Při udržování tohoto podtlaku byla do komory přivedena voda v takovém množství, aby její hladina byla minimálně 2 cm nad horní hranou vzorků. Po 30 minutách byl podtlak zrušen a vzorky byly zváženy hydrostaticky a posléze na vzduchu.

Použitý vzorec:

$$NV = \frac{m_n - m_s}{m_s} \cdot 100 [\%]$$

### Objemová hmotnost - OH

Objemová hmotnost byla po hydrostatickém vážení spočítána dle vztahu:

$$OH = \frac{m_s}{m_n - m_{nw}} \cdot \rho_v [kg/m^3]$$

### Zdánlivá pórovitost - PZ

Zdánlivá pórovitost je přesnějším ukazatelem pórovitosti mikrostruktury než nasákavost a byla vypočtena dle vztahu:

$$PZ = \frac{m_n - m_s}{m_n - m_{nw}} \cdot 100 [\%]$$

### Zdánlivá hustota – ZH

Zdánlivá hustota udává hmotnost vzorku na jednotku jeho objemu včetně uzavřených pórů a byla vypočítána podle vzorce:

$$ZH = \frac{m_s}{m_s - m_{nw}} \cdot \rho_v [kg/m^3]$$

Kde  $m_s$  je hmotnost vysušeného vzorku,  $m_n$  je hmotnost nasáklého vzorku,  $m_{nw}$  je hmotnost vzorku vážená hydrostaticky a  $\rho_v$  je hustota vody – 1000 kg/m<sup>3</sup>

Tab. 6: Nasákavost, objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost a zdánlivá hustota vzorků vypálených na 1250 °C

Vzorek	Nasákavost [%]	Objemová hmotnost [kg/m <sup>3</sup> ]	Zdánlivá pórovitost [%]	Zdánlivá hustota [kg/m <sup>3</sup> ]
<b>ST2 + Ž6</b>	7,26	2160	15,63	2560
<b>ST6 + Ž6</b>	7,41	2150	15,93	2550
<b>ST9 + Ž6</b>	3,29	2130	6,98	2290
<b>ST2 + Ž9</b>	8,29	2110	17,44	2550
<b>ST6 + Ž9</b>	7,57	2130	16,16	2550
<b>ST9 + Ž9</b>	5,64	2150	12,10	2440

Tab. 7: Nasákavost, objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost a zdánlivá hustota vzorků vypálených na 1300 °C

Vzorek	Nasákavost [%]	Objemová hmotnost [kg/m <sup>3</sup> ]	Zdánlivá pórovitost [%]	Zdánlivá hustota [kg/m <sup>3</sup> ]
<b>ST2 + Ž6</b>	1,77	2200	3,88	2290
<b>ST6 + Ž6</b>	0,37	2240	0,84	2260
<b>ST9 + Ž6</b>	0,10	2330	0,22	2340
<b>ST2 + Ž9</b>	3,98	2160	8,62	2370
<b>ST6 + Ž9</b>	2,55	2180	5,53	2300
<b>ST9 + Ž9</b>	0,13	2320	0,30	2330

### Smrštění sušením, výpalem a celkové

Vzorky byly změřeny před vysušením, po vysušení a po výpalu a jednotlivá smrštění byla spočítána dle následujících vztahů:

**Smrštění sušením [%]**

$$DS = \frac{l_s - l_z}{l_z} \cdot 100$$

**Smrštění pálením [%]**

$$DP = DC - DS$$

**Celkové smrštění [%]**

$$DC = \frac{l_p - l_z}{l_z} \cdot 100 \text{ [%]}$$

Kde  $l_z$  - délka vzorku po vytvoření,  $l_s$  - délka vzorku po vysušení,  $l_p$  - délka vzorku po výpalu, DC - celkové smrštění, DS - smrštění sušením, DP - smrštění pálením

Tab. 8: Smrštění sušením, pálením a celkové po výpalu na 1250 °C

Vzorek	Smrštění sušením [%]	Smrštění pálením [%]	Celkové smrštění [%]
ST2 + Ž6	-3,29	-9,03	-12,32
ST6 + Ž6	-3,86	-8,41	-12,27
ST9 + Ž6	-3,89	-10,34	-14,23
ST2 + Ž9	-3,95	-7,84	-11,78
ST6 + Ž9	-3,73	-8,13	-11,85
ST9 + Ž9	-4,18	-9,13	-13,31

Tab. 9: Smrštění sušením, pálením a celkové po výpalu na 1300 °C

Vzorek	Smrštění sušením [%]	Smrštění pálením [%]	Celkové smrštění [%]
ST2 + Ž6	-3,25	-10,55	-13,80
ST6 + Ž6	-3,85	-10,75	-14,59
ST9 + Ž6	-3,89	-10,99	-14,87
ST2 + Ž9	-3,80	-8,96	-12,75
ST6 + Ž9	-3,71	-9,52	-13,22
ST9 + Ž9	-4,40	-8,90	-13,30

### Pevnost v tahu za ohybu

Pevnost v tahu za ohybu byla zkoušena trojbodovým ohybem na zkušebním zařízení Testometric M350-20 CT rychlostí zatěžování 5 mm/min až do porušení a byla vypočítána dle následujícího vztahu:

$$R_f = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2} [MPa]$$

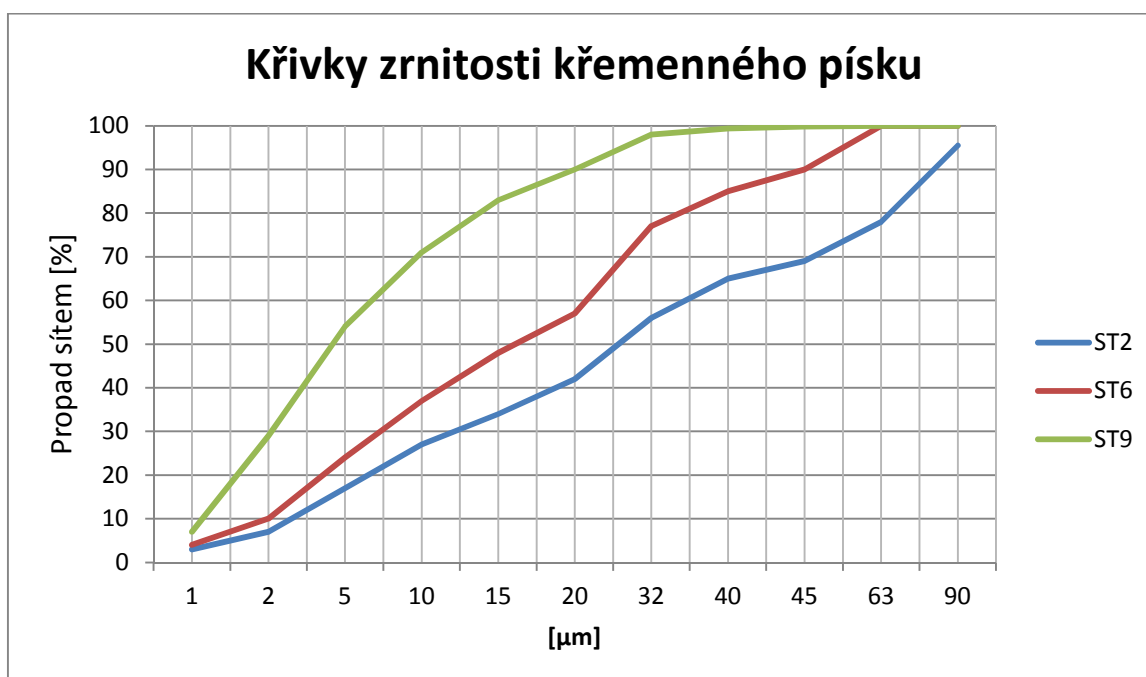
Kde F je působící síla, l je vzdálenost podpor, b je šířka průřezu a h je výška průřezu



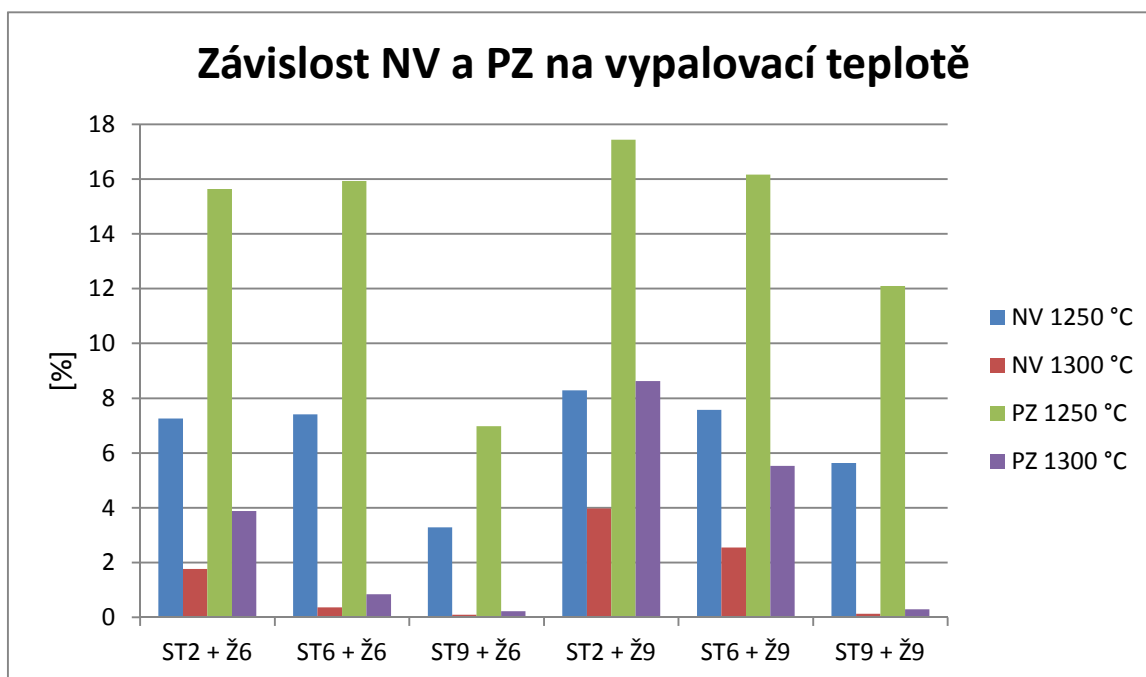
Tab. 10: Ohybové pevnosti vzorků vypálených na různé teploty

Vzorek	1250 °C	1300 °C
	R <sub>f</sub> [MPa]	R <sub>f</sub> [MPa]
ST2 + Ž6	20,7	17,9
ST6 + Ž6	21,3	21,7
ST9 + Ž6	19,8	26,4
ST2 + Ž9	20,0	21,7
ST6 + Ž9	20,4	23,3
ST9 + Ž9	23,1	24,3

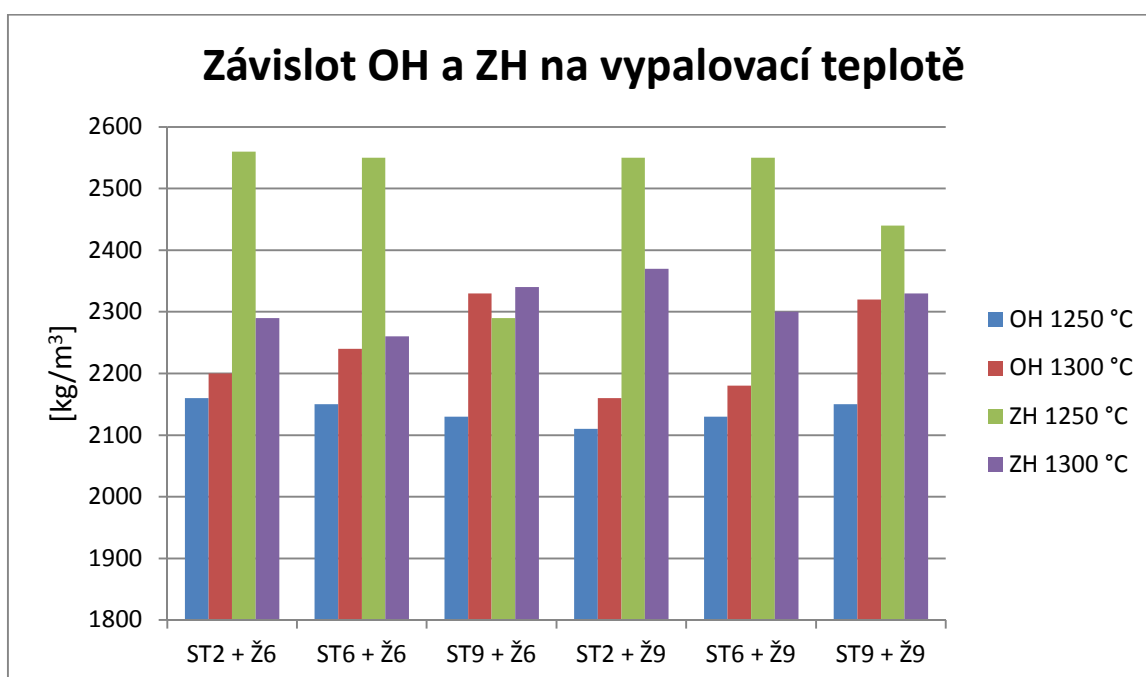
Graf 1: Křivky zrnitosti křemenného písku



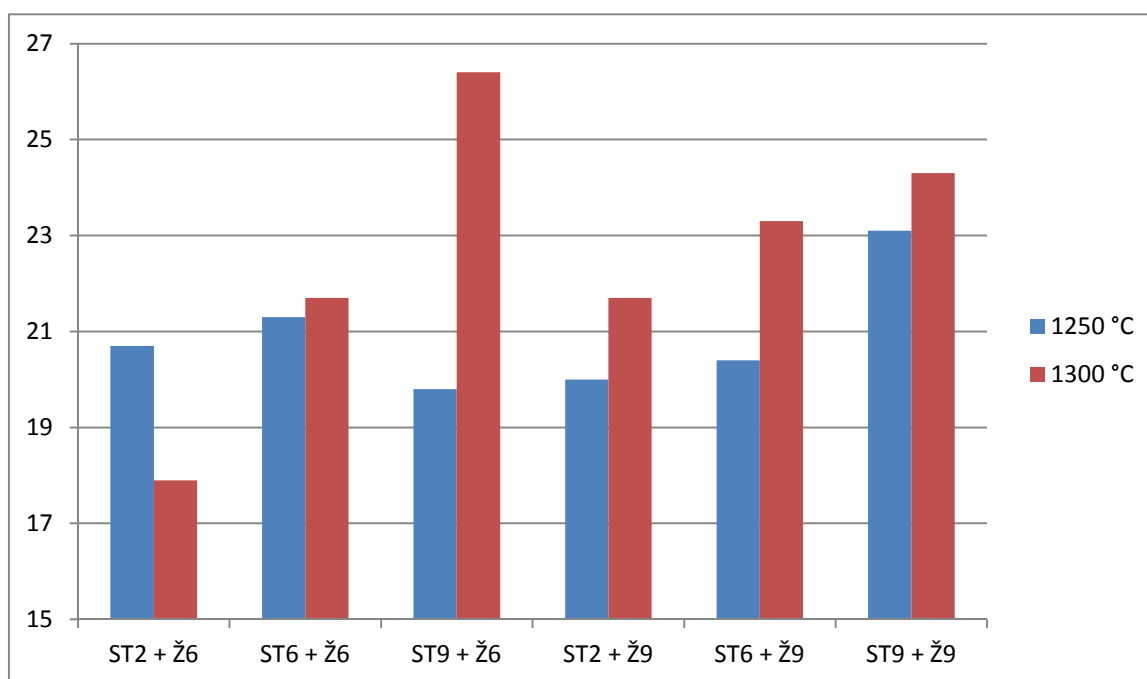
Graf 2: Závislost nasákavosti a zdánlivé pórovitosti na vypalovací teplotě



Graf 3: Závislost objemové hmotnosti a zdánlivé hustoty na vypalovací teplotě



Graf 4: Závislost ohybové pevnosti na vypalovací teplotě



### 10.3 Diskuse výsledků

Z naměřených a vypočtených hodnot vyplývá dominantní vliv jemnosti mletí křemene na všechny zkoušené vlastnosti nad jemností mletí živce. Rozdíly mezi jednotlivými vlastnostmi porcelánového střepu byly z hlediska vlivu granulometrie křemene skokové a to bez ohledu na teplotu. Jak při vypalovací teplotě 1250 °C, tak při 1300 °C se největší rozdíly projeví oproti zbylým recepturám u těch porcelánů, které obsahovaly nejjemnější mletý křemen, tedy ST9, kde je velmi zvýšený podíl zrn <20 µm na úkor větších zrn, která zde téměř chybí. To se projevilo především v nasákavosti po výpalu na 1300 °C, která se pouze u porcelánů s obsahem ST9 pohybuje kolem hodnoty 0,1 %. Nejbližší se pak k této hodnotě přiblížil pouze porcelán s druhou nejjemnější zrnitostí křemene. Vliv jemnosti živce se také projevil, nikoliv ovšem tak razantně jako u křemene.

Stejná tendence se dá pozorovat i u zdánlivé pórovitosti, která se zvyšující se jemností obou materiálů klesá a opět se i zde objevuje skokové zlepšení vlastností použitím nejjemnější varianty křemene, přičemž rozdíl v jemnostech živce není tak výrazný. Za zmínku stojí výrazné snížení zdánlivé pórovitosti při vypalovací teplotě 1250 °C u porcelánu obsahující nejjemnější křemen a jemnější živce, kde se vliv živce projevil velmi výrazně oproti receptuře s živcem hrubším. U ostatních 4 receptur byly rozdíly ve zdánlivé pórovitosti při této teplotě zanedbatelné. U teploty 1300 °C byla u dvou nejjemnějších

receptur zdánlivá pórovitost téměř shodná a jemnost mletí živce zde už nehrála roli. Vliv jemnosti křemene byla podle očekávání značná.

Na objemovou hmotnost po vypálení na 1250 °C neměly jednotlivé jemnosti mletí vstupních surovin téměř žádný vliv, pohybují se v rozmezí 2110 až 2160 kg/m<sup>3</sup>. U teploty 1300 °C se však opět projevuje vliv jemnosti křemene, kdy se snižující se velikostí křemenného zrna roste objemová hmotnost a to až o 130 kg/m<sup>3</sup> receptur s jemněji pomletým živcem a o 160 kg/m<sup>3</sup> u receptur s hruběji pomletým živcem. To se dá vysvětlit dokonalejším slinováním, kde se díky vyššímu obsahu jemnějších zrníček v těstu, vyplňujících prostor mezi zrny hrubšími, zabraňuje akumulaci vzduchu během míchání a tím se omezuje nadýmání během výpalu, které způsobuje expanzi pórů, čímž dochází ke snížení objemové hmotnosti.

Na smrštění sušením mělo mletí vliv mírný, kdy lze pozorovat slabé zvýšení smrštění použitím jemnějších surovin, což lze vysvětlit větším měrným povrchem a tedy množstvím vody nutnému k jeho smáčení.

Co se týče pevnosti v tahu za ohybu, lze pozorovat celkem jasný pozitivní vliv jemnějšího křemene a to především u teploty 1300 °C, kde dochází k dokonalejšímu slinování a jemněji mletý křemen s větším měrným povrchem a tedy i reaktivitou se snáze rozpouští v tavenině. U teploty 1250 °C tento efekt nebyl tak výrazný a na ohybovou pevnost nemělo jemnější mletí křemene tak výrazný vliv, přestože k mírnému zvýšení došlo.

## 11. Závěr

Z teoretické části této práce vyplývá, že jemnost mletí vstupních surovin má na slínavost porcelánu velký vliv a to zejména u křemene. Jemnost mletí pozitivně ovlivňuje pórovitost a tím pádem i nasákavost a pevnost. Jemně mletá zrna křemene vnášejí při fázové přeměně či působením teplot do skelné matrix tlaková napětí, čímž způsobují efekt předpětí, což má za následek zvýšenou ohybovou pevnost. Rovněž jsou zodpovědné za vznik mikrotrhlinek, které při zatěžování využívají energii k růstu svému na úkor hlavní lomové trhliny, čímž zvyšují lomovou houževnatost.

Jemněji mletý živec zase svým zvětšeným měrným povrchem, a tím pádem reaktivitou, pozitivně ovlivňuje proces slinování, snižuje teplotu výpalu, zvyšuje zdánlivou hustotu i smrštění.

Pokusy s nanomletými surovinami pro tvorbu porcelánu byly uskutečněny, avšak je třeba důkladněji prozkoumat efektivitu tohoto procesu, zejména vybalancovat (a optimalizovat tak, aby to bylo ekonomicky výhodné) množství energie vložené do intenzity mletí a množství energie ušetřené snížením teploty výpalu.

V praktické části se potvrdily poznatky získané v části teoretické. Byl potvrzen pozitivní vliv jemnosti mletí neplastických surovin pro tvorbu porcelánu, křemene a živce, přičemž převažoval vliv křemene a zejména na nasákavost, kde již při teplotě 1300 °C byla dosažena hranice 1 %, která u teploty 1250 °C nebyla ani zdaleka možná.

## 12. Seznam použité literatury

- [1] HANYKÝŘ Vladimír, KUTZENDÖRFER Jaroslav. *Technologie keramiky*. 1.vydání. Hradec Králové: Vega s.r.o., 2000. 287 s. [cit. 2015-02-15]. ISBN 80-900860-6-3.
- [2] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 190 s. [cit. 2015-02-15]. ISBN 80-7080-568-4.
- [3] SOKOLÁŘ, Radomír. *Keramika*. [Skripta]. Brno, 2006, 176 s. [cit. 2015-02-14].
- [4] MATYÁŠEK Jiří, SUK Miloslav. *Přehled minerálů a hornin* [online]. 2 vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2010 [cit. 2015-02-15]. Elportál. ISSN 1802-128X.  
Dostupné z:  
<http://is.muni.cz/elportal/estud/pdf/js07/minerality/materialy/minerality/silikaty.html>
- [5] MANGL Ondřej, Commons.wikimedia.org: File:Krystalové modifikace SiO2.png  
[online]. 28 November 2011 [cit. 2015-02-16]. Dostupný pod licencí Creative Commons na www:  
[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Krystalov%C3%A9\\_modifikace\\_SiO2.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Krystalov%C3%A9_modifikace_SiO2.png)
- [6] VÁVRA Václav, LOSOS Zdeněk . 7.14. Tektosilikáty. *Učebnice mineralogie pro bakalářské studium na PřF Masarykovy univerzity*. [online]. [cit. 2015-03-18]. Dostupné z:  
[http://mineralogie.sci.muni.cz/kap\\_7\\_14\\_tektosil/kap7\\_14\\_tektosil.htm](http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_14_tektosil/kap7_14_tektosil.htm)
- [7] Felzický. *Wikipédia: Slobodná encyklopédia*. [online]. [cit. 2015-03-18]. Dostupné z:  
<http://sk.wikipedia.org/wiki/Felzick%C3%BD>
- [8] MALIŠ Jiří. *Psamity. Mineralogie a petrografie*. [online]. [cit. 2015-03-18]. Dostupné z:  
<http://geologie.vsb.cz/MINERALOGIE/texty/kap3/kap3-2-2.htm>
- [9] VOTAVA, Petr. *Slinovací aktivita živců a jejich alternativ*. Brno, 2012. Bakalářská práce. Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. [cit. 2015-03-19]. Dostupné z  
[http://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=55085](http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=55085)
- [10] MATYÁŠEK Jiří, SUK Miloslav. *Přehled minerálů a hornin* [online]. 2 vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2010 [cit. 2015-03-15]. Elportál. ISSN 1802-128X.  
Dostupné z:  
[http://is.muni.cz/elportal/estud/pdf/js07/minerality/materialy/min\\_silikaty/tektosilikaty.html](http://is.muni.cz/elportal/estud/pdf/js07/minerality/materialy/min_silikaty/tektosilikaty.html)
- [11] PETRÁNEK, Jan. živce. *Geologická encyklopedie*. [online]. [cit. 2015-04-17].  
Dostupné z: <http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?zivce>
- [12] WICKERT Andrew. Commons.wikimedia.org: File: Feldspar series.jpg  
[online]. [cit 18-4-2015]. Dostupný pod licencí Creative Commons na www:  
[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Feldspar\\_series.jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Feldspar_series.jpg)

- [13] KLEIN, Cornelis a Cornelius S HURLBUT. *Manual of mineralogy: (after James D. Dana)*. 21st ed. New York: John Wiley & Sons, 1993, xii, 681 s. ISBN 047157452x. [cit. 2015-18-4]. ISBN Dostupné z:  
[http://mineralogie.sci.muni.cz/kap\\_3\\_6\\_prepocty/obrazek36-14.htm](http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_3_6_prepocty/obrazek36-14.htm)
- [14] JEŽEK. [online]. [cit. 2015-18-4]. Dostupné z:  
[http://mineralogie.sci.muni.cz/kap\\_7\\_14\\_tektosil/obrazek714\\_15.htm](http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_14_tektosil/obrazek714_15.htm)
- [15] KRAUS, Václav. *Tepelné zpracování a slinování*. 3. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2013, 270 s. ISBN 978-80-261-0260-1. [online]. [cit. 2015-25-4]. Dostupné z:  
<http://tzs.kmm.zcu.cz/TZSprcelk.pdf>
- [16] *Výukový materiál*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Fakulta chemické technologie. Ústav skla a keramiky. [online]. [cit. 2015-25-4]. Dostupné z:  
[http://old.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic\\_Technology/SM-Lect-4-C.pdf](http://old.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-4-C.pdf)
- [17] BRAGANCA, S.R., C.P. BERGMANN a H. HÜBNER. *Journal of the European Ceramic Society: Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain* [online]. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006 [cit. 2015-05-15]. ISBN 0955-2219. ISSN 0955-2219. Dostupné z:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221906000434842156.pdf>
- [18] MUSTAFI Sonjida, Mainul AHSAN a A.H. DEWAN. *Bangladesh journal of scientific and industrial research* [online]. 2008 [cit. 2015-05-15]. ISBN 0304-9809. ISSN 0304-9809. Dostupné z:  
<http://www.banglajol.info/index.php/BJSIR/article/view/2244/1991>
- [19] STATHIS, G., A. EKONOMAKOU, C.J. STOURNARAS a C. FTIKOS. *Journal of the European Ceramic Society: Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain* [online]. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2003 [cit. 2015-05-20]. ISBN 0955-2219. ISSN 0955-2219. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221903006903>
- [20] ALVES, H.J., F.G. MELCHIADES a A.O. BOSCHI. *Journal of the European Ceramic Society: Effect of feldspar particle size on the porous microstructure and stain resistance of polished porcelain tiles* [online]. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2012 [cit. 2015-05-20]. ISBN 0955-2219. ISSN 0955-2219. Dostupné z:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221912001628>
- [21] KIVITZ, E., B. PALM, J.G. HEINRICH, J. BLUMM a G. KOLB. *Journal of the European Ceramic Society: Reduction of the porcelain firing temperature by preparation of the raw materials* [online]. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2009 [cit. 2015-05-20]. ISBN 0955-2219. ISSN 0955-2219. Dostupné z:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221909001447>

[22] HARADA, Ryusuke, Noriyuki SUGIYAMA a Hideki ISHIDA. *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Strengthened Feldspathic Porcelain Bodies: Effects of the Amount and Particle Size of Alumina* [online]. : 88 [cit. 2015-05-25]. DOI: 10.1002/9780470314807.ch14. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470314807.ch14>

### 13. Seznam obrázků

Obr. 1: Schématické znázornění tetraedru SiO <sub>4</sub>	13
Obr. 2: Schéma strukturních změn při přeměnách mezi modifikacemi SiO <sub>2</sub>	15
Obr. 3: Krystalové modifikace SiO <sub>2</sub>	15
Obr. 4: Na-K-Ca diagramy	17
Obr. 5: Trojúhelníkový fázový diagram ortoklas - albit – anortit	19
Obr. 6: Proces exsoluce ve struktuře minerálů	19
Obr. 7: Zdvojitý krystal ortoklasu	20
Obr. 8: Model slinování dvou kulových částic bez přítomnosti kapalné fáze	23

### 14. Seznam tabulek

Tab. 1: Vliv množství Ab a An složek na zařazení živce	18
Tab. 2: Granulometrické složení křemenných písků	36
Tab. 3: Chemické složení použitých křemenných písků v %	36
Tab. 4: Chemické složení živce v % (ztráta žíháním 1,09 %)	37
Tab. 5: Mineralogické složení živce v %	37
Tab. 6: Nasákavost, objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost a zdánlivá hustota vzorků vypálených na 1250 °C	39
Tab. 7: Nasákavost, objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost a zdánlivá hustota vzorků vypálených na 1300 °C	39
Tab. 8: Smrštění sušením, pálením a celkové po výpalu na 1250 °C	40
Tab. 9: Smrštění sušením, pálením a celkové po výpalu na 1300 °C	40
Tab. 10: Ohybové pevnosti vzorků vypálených na různé teploty	40



## **15. Seznam grafů**

Graf 1: Křivky zrnitosti křemenného písku	41
Graf 2: Závislost nasákavosti a zdánlivé pórovitosti na vypalovací teplotě	42
Graf 3: Závislost objemové hmotnosti a zdánlivé hustoty na vypalovací teplotě	42
Graf 4: Závislost ohybové pevnosti na vypalovací teplotě	43