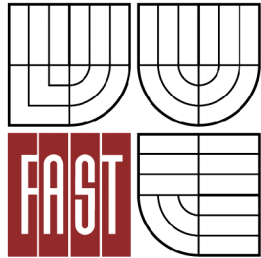


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ  
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

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

## SLINOVACÍ AKTIVITA ŽIVCŮ A JEJICH ALTERNATIV SINTERING ABILITY OF FELDSPARS AND THEIR ALTERNATIVES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Petr Votava

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

doc. Ing. RADOMÍR SOKOLÁŘ, Ph.D.

BRNO 2012



# 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>	Petr Votava
<b>Název</b>	Slinovací aktivita živců a jejich alternativ
<b>Vedoucí bakalářské práce</b>	doc. Ing. Radomír Sokolář, Ph.D.
<b>Datum zadání bakalářské práce</b>	30. 11. 2011
<b>Datum odevzdání bakalářské práce</b>	25. 5. 2012
V Brně dne 30. 11. 2011	

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

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

### **Podklady a literatura**

- [1] Pytlík, P., Sokolář, R. Stavební keramika. Technologie, vlastnosti a využití. CERM Brno 2002, ISBN 80-7204-234-3
- [2] Valenta, L. Keramická příručka. Vydavatelství technické literatury. Horní Maršov 1999.
- [3] Motyčka, L. Výpočty v keramice. Silikátová společnost České republiky. Praha, 1996.
- [4] Hanykýř, V, Kutzendorfner Technologie keramiky. Vega. Hradec Králové 2001.
- [5] Hanykýř, V. Tavení živců a jejich slinovací aktivita. Silika. 2008, vol. 18, no. 5-9, p. 132-138.

### **Zásady pro vypracování**

Živce jsou v keramické technologii standardně používány jako tavivo při teplotách výpalu obvykle nad 1150 °C. Pro technologii výroby barevného střepu, resp. pro nižší teploty výpalu je možno využít také alternativní materiály - např. horniny s vysokým obsahem živcové složky (žula, moravská droba).

Cílem bakalářské práce je s využitím dostupné literatury provést porovnání slinovací aktivity standardních sodných a draselných živců a slinovací aktivity alternativních taviv (lomové odprašky, kostní popel). Popište také vliv jemnosti mletí taviv na jejich slinovací aktivitu.

V úvodní části práci shrňte také doposud publikované zkušenosti s využitím alternativních taviv v keramické technologii v porovnání s živci.

Předpokládaný rozsah práce asi 40 stran.

### **Předepsané přílohy**

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

## Abstrakt

Cílem této bakalářské práce je porovnat slinovací aktivitu živců, které jsou nejčastěji používané tavivo v keramice, s jejich alternativami jako jsou lomové odprašky a kostní popel.

Teoretická část popisuje proces slinování, slinovací aktivitu jednotlivých druhů používaných taviv a jejich využití při výrobě keramiky.

Praktickou část tvoří popis a vyhodnocení pokusu, ve kterém jsou porovnávány slinovací aktivity jednotlivých taviv v keramickém střepu v závislosti na jejich procentuálním zastoupením v surovinové směsi.

**Klíčová slova:** keramický střep, taviva, slinování, živec, pórovitost, nasákavost, objemová hmotnost

## Abstract

The main goal of this Bachelor's thesis is to compare sintering ability of feldspars which are the most used flux in ceramics with their alternatives such as quarry dust and bone ash.

Theoretic part describes process of sintering, sintering activities of used fluxes and their use in the manufacture of ceramics.

Practical part is dedicated to description and evaluation of experiment in which sintering activities of various fluxes ceramic product are compared in dependence on their percent proportion in raw material mix.

**Keywords:** ceramics body, flux, sintering, feldspar, porosity, water absorption, bulk density

## Bibliografická citace VŠKP

VOTAVA, Petr. *Slinovací aktivita živců a jejich alternativ*. Brno, 2012. 46s., 0 s. příl. 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 tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením doc. Ing. Radomíra Sokoláře, Ph.D.

Uvedl jsem všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpal.

V Brně 20.5.2012

.....

## **Poděkování**

Na tomto místě bych rád poděkoval doc. Ing. Radomíru Sokolářovi, Ph.D. za cenné připomínky, poskytnuté rady a čas věnovaný vedení bakalářské práce.

V Brně 2012

Petr Votava

# Obsah

Obsah .....	6
1 Úvod.....	8
2 Cíl práce .....	10
3 Slinování .....	11
3.1 Hnací síla slinování .....	11
3.2 Mechanismy slinování.....	11
3.3 Fáze slinovacího procesu .....	11
3.4 Slinovací cykly .....	13
3.4.1 Slinování bez použití tlaku.....	14
3.4.2 Slinování s použitím tlaku .....	17
3.5 Vliv velikosti částic na slinování.....	18
4 Tavnice pro keramickou výrobu .....	19
4.1 Živce.....	20
4.1.1 Úprava živců .....	21
4.1.2 Alkalické živce.....	22
4.1.3 Termické chování alkalických živců.....	23
4.1.4 Užití alkalických živců v keramickém průmyslu.....	26
4.1.5 Vápenaté živce .....	27
4.2 Alternativní tavnice s vysokým obsahem alkálií.....	28
4.2.1 Nefelin a nefelinický syenit .....	28
4.2.2 Nefelinické fonolity .....	30
4.2.3 Pegmatit .....	31
4.2.4 Lomové odprašky.....	32
4.3 Kostní popel .....	34
4.3.1 Kostní porcelán .....	34
5 Experimentální část.....	36
5.1 Prováděné zkoušky.....	36
5.2 Charakteristika použitých surovin.....	36
5.2.1 Jíl BVP.....	36
5.2.2 Plavený kaolin.....	36
5.2.3 Živce Ž43KNa50 a Ž75K13 .....	36
5.2.4 Kostní popel .....	37
5.2.5 Lomové odprašky z moravské droby a žuly .....	37
5.3 Příprava vzorků .....	37

5.4	Postup měření .....	38
5.4.1	Smrštění pálením .....	38
5.4.2	Nasákavost vakuovým způsobem, objemová hmotnost a zdánlivá pórovitost .....	38
5.5	Naměřené hodnoty .....	39
5.5.1	Vyhodnocení smrštění pálením.....	40
5.5.2	Vyhodnocení objemové hmotnosti, nasákavosti a zdánlivé pórovitosti .....	40
5.6	Diskuze výsledků .....	43
6	Závěr .....	45
	Seznam obrázků.....	49
	Seznam tabulek.....	50
	Seznam grafů .....	51



# 1 Úvod

Keramika je anorganický, nekovový, ve vodě téměř nerozpustný materiál s heterogenní strukturou. Je tvořena krystalickými látkami o různém složení a uspořádání, které mohou být prostoupeny skelnou fází. Keramika většinou obsahuje větší či menší množství pórů. Výrobky z těchto materiálů vznikají zpravidla tak, že se při běžné teplotě ze surovinové směsi vytvarují tělesa, která své typické materiálové vlastnosti získávají tepelným zpracováním (výpalem) při teplotách vyšších než 800 °C. Vlastnosti keramického materiálu jsou funkcí jeho surovinového a chemického složení a procesů při jednotlivých výrobních operacích. Hlavním úkolem keramické technologie je dosažení požadovaných vlastností materiálů v průběhu tepelné úpravy.[1]

Keramické suroviny lze rozdělovat podle různých hledisek. Podle původu na přírodní (horniny, zeminy), syntetické ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ) a druhotné (strusky, popílky, kaly).[1]

Technologie keramiky zahrnuje těžbu, úpravu a skladování keramických surovin, drcení a mletí vstupních surovin. Dále pak chemickou úpravu, tvarování, sušení keramického těsta na vhodnou vlhkost a následný výpal. Výpal keramiky patří mezi základní procesy v technologii keramiky. Tělesa, která jsou vytvarována ze směsi upravených surovin, získávají při výpalu své charakteristické vlastnosti. Výpal je nákladný proces, který se podílí zhruba z 30 % až 50 % na ceně výrobku. Při výpalu probíhají na hraničních plochách částic materiálu procesy tvorby jeho mikrostruktury, které jsou spojeny s fyzikálními a chemickými procesy.[1]

Z ekonomického i praktického hlediska je při výpalu keramiky výhodné snížení vypalovací teploty pod teplotu slinutí samotných plastických surovin, z kterých je keramický střep tvořen. Z tohoto důvodu se do keramické směsi přidávají taviva.

Taviva se při výpalu keramického střepu podílejí na tvorbě taveniny, která spojuje krystalické fáze střepu, reaguje s nimi a může se podílet na tvorbě nových krystalických fází. Taviva snižují teplotu výpalu, při jejich použití lze získat střep stejné pórovitosti při nižší teplotě výpalu než bez ní.[12]

Taviva lze rozdělit na dvě skupiny:

- *základní*: způsobují zhutnění až slinutí střepu svojí vlastní tavitelností. Tzn., že se ve střepu nejprve roztaví a stanou se pak rozpouštědlem pro ostatní součásti střepu.

- *eutektická*: tzv. tavící oxidy, které mohou působit pouze za součinnosti ostatních oxidů ve směsi, zejména  $\text{SiO}_2$ , s nimiž tvoří v žáru lehkotavitelné eutektické taveniny.

Tato práce se bude především zaměřovat na popsání slinovací aktivity živců jakožto nejčastěji používaného taviva v keramické technologii a jeho různých alternativ jako např. kostní popel, lomové odprašky a další.

## **2 Cíl práce**

Cílem bakalářské práce je provést porovnání slinovací aktivity standardních sodných a draselných živců a slinovací aktivity alternativních taviv (kostní popel, lomové odprašky). Dále bude posouzen vliv jemnosti mletí na slinovací aktivitu taviv a budou popsány dosavadní zkušenosti s využitím alternativních taviv v keramické technologii.

## 3 Slinování

Slinování je významným procesem v technologii keramiky, který probíhá při jejím výpalu. Je to proces, který se uplatňuje nad určitou teplotu a je procesem samovolným a je doprovázen zhutňováním a objemovou kontrakcí. Je důsledkem specifického chování zakřivených povrchů disperzních soustav. Vzniká tak polykrystalická hmota, ve které jsou původní částice pevně spojeny. Proces slinování je většinou sledován měřením změn pevnosti nebo objemové hmotnosti výlisků.[1,4]

### 3.1 Hnací síla slinování

Slinování je proces hnaný snižováním Gibbsovy energie systému (volné entalpie). K jejímu snižování dochází zmenšováním fázového rozhraní *tuhá fáze – plyn* přechodem na energeticky výhodnější fázové rozhraní *tuhá fáze – tuhá fáze*. Tím vznikají hranice zrn. S klesající velikostí keramických částic roste jejich specifický povrch a slinování probíhá rychleji. Povrchová energie částic keramického materiálu je závislá na zakřivení povrchu. Se zmenšujícím se poloměrem částic se zvyšuje podíl plochy povrchu na jednotku objemu a roste chemický potenciál atomů pod povrchem. Se zakřivením povrchu se zvyšuje i napětí v povrchové vrstvě definované Laplaceovou rovnicí.[5]

$$\sigma = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1)$$

$\sigma$  - napětí v povrchové vrstvě,  $\gamma$  - měrná povrchová energie,  $r_1$ ,  $r_2$  - poloměry zakřivení povrchu

### 3.2 Mechanismy slinování

Při slinování můžeme pozorovat tři základní mechanismy:

- *zhutňující mechanismy*: povrchová difuze, objemová difuze z povrchu, vypařování, kondenzace
- *nezhutňující mechanismy*: hraniční difuze, objemová difuze z hranic zrn
- *růst zrn a pórů*: rozpouštění malých objektů na úkor velkých

### 3.3 Fáze slinovacího procesu

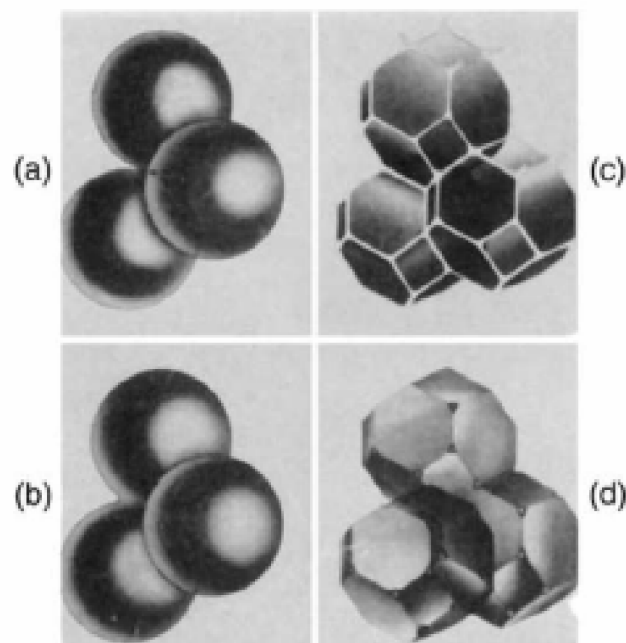
U slinování se obvykle uvažují tři po sobě následující fáze, které se popisují následovně:

- v první fázi se tvoří krčky mezi částicemi
- druhá fáze je fáze otevřené pórovitosti

- třetí fáze je fází uzavřené pórovitosti

V některých analýzách o slinování se uvažuje jedna fáze navíc, tzv. nultá fáze, která popisuje kontakt mezi částicemi v okamžiku, kdy se poprvé k sobě přiblíží a uplatňuje se elastická deformace způsobující snížení povrchové energie rozhraní. Každá fáze představuje interval hustoty nebo času, kdy je mikrostruktura považována za přiměřeně definovanou. Pro polykrystalické materiály ukazuje idealizovaný model geometrickou strukturu tak, jak byla navržena Coblem jako propagátorem konceptu tří fází slinování.[5,7]

Obrázek 1: Idealizovaný model pro tři fáze slinování [5]



1. fáze slinovacího cyklu – model koulí v těsném kontaktu
- konec I. fáze slinovacího cyklu – vytváření krčků
2. fáze – tmavá zrna získala tvar tetrakaidechedron (komolý oktaedr), bílé válcovité kanálky na hranicích zrn jsou otevřené póry
3. fáze slinovacího cyklu – tetraidechadron s izolovanými sférickými póry v rozích

### *1. fáze tvorby krčků mezi částicemi*

V tomto stádiu zrna nemění svůj počet, velikost ani strukturu. Následně dochází k růstu styčné plochy a přibližování středů částic. Celý proces se vysvětluje tak, že vakance difundující od povrchu krčku, kde je silné negativní zakřivení a tedy i zvýšená koncentrace vakancí, do poruchového rozhraní mezi dvěma kulovými částicemi. [8]

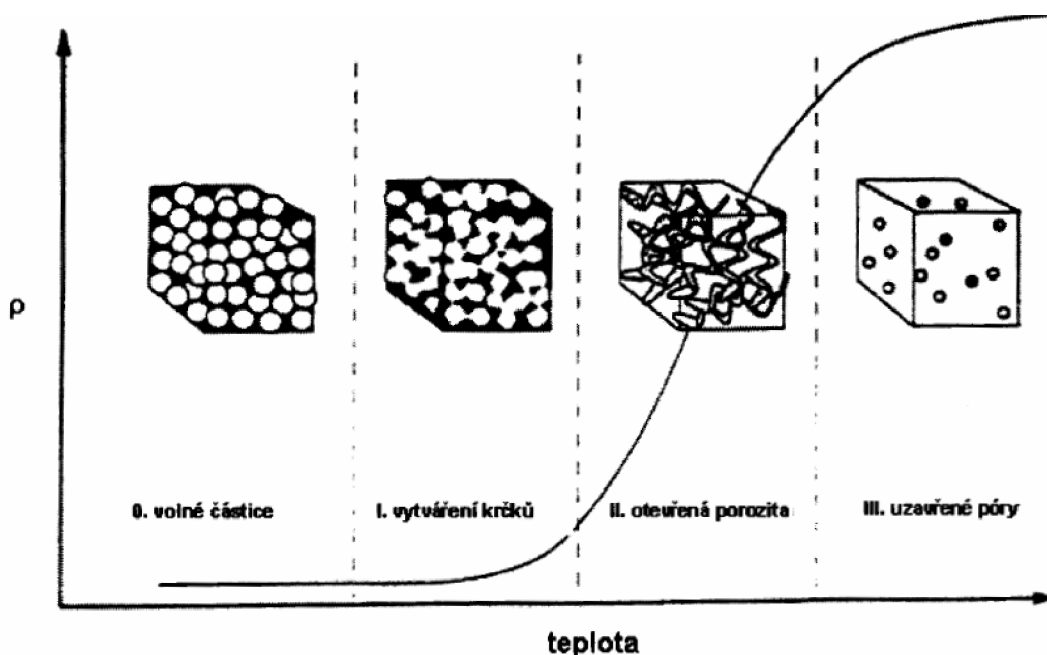
## 2. fáze otevřené pórovitosti

Střední stádium slinování se vyznačuje tím, že dochází ke smrštění slinovaného tělesa asi o 6 % a pórovitost materiálu se sníží přibližně z 20 % otevřené pórovitosti na 8 %. Během této fáze klesá v materiálu počet pórů a začíná růst zrna. [8]

## 3. fáze uzavřené pórovitosti

Třetí fáze slinování začíná, když se válcové póry zaškrtní a izolují se v rozích zrn. Předpokládá se spojitě smršťování pórů, jejich izolace v rozích a následné zaniknutí. Stádium slinování je u konce, pokud se původní kontinuální póry už uzavřely. Smršťování pak vede k dalšímu zhutňování. [5,8]

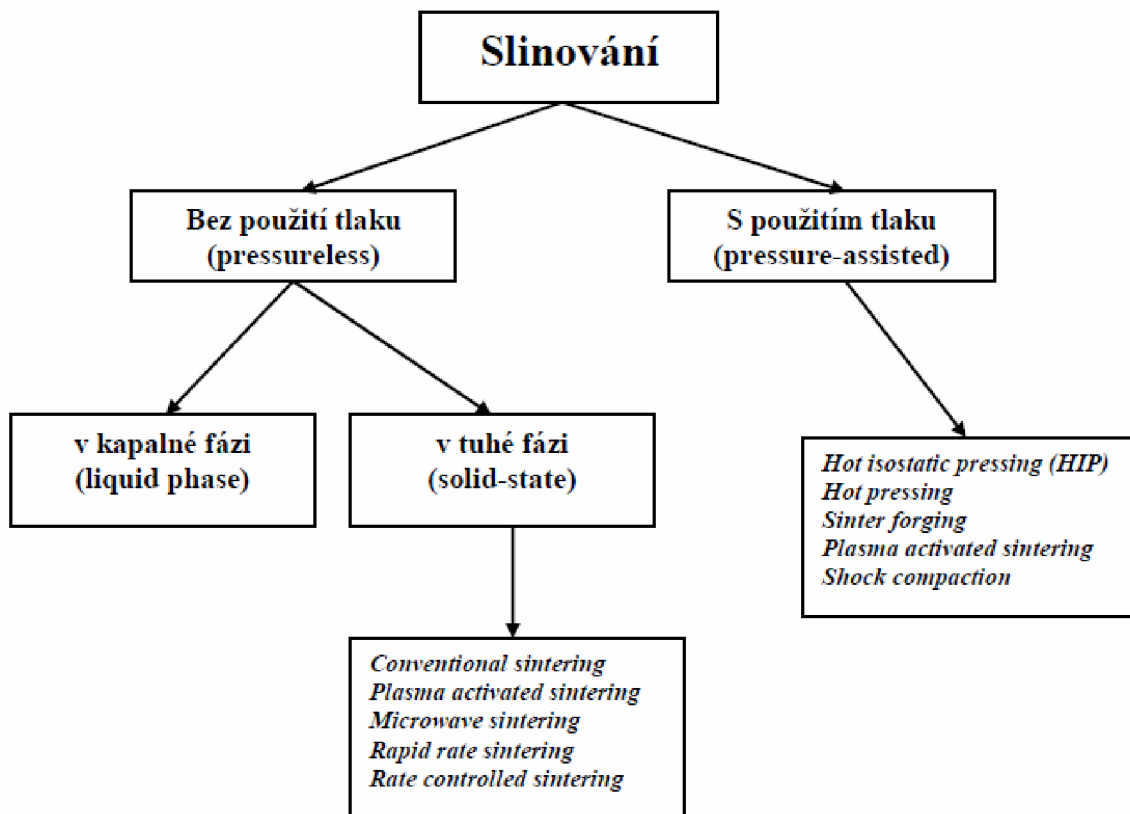
Obrázek 2: Grafické znázornění slinovacích fází v závislosti na teplotě včetně nulté fáze [5]



## 3.4 Slinovací cykly

Slinovací proces má výrazný vliv na výslednou mikrostrukturu keramických materiálů. I když je zvolena vhodná příprava prášku a technologie tvarování, stále záleží na nastavení slinovacího cyklu, který je důležitým krokem jak upravit a dosáhnout požadované struktury vzorku. Byla vyvinuta široká škála slinovacích technik, aby se dosáhlo keramiky s požadovanou hustotou, mikrostrukturou a složením. Obecně tyto metody zahrnují nastavení a kombinaci slinovacích cyklů, atmosféry a použitého tlaku. [5,17]

Obrázek 3: Rozdělení slinovacích cyklů[6]



Všeobecně můžeme tyto techniky rozdělit na techniky za použití tlaku a bez použití tlaku. Převážně je prováděno slinování bez použití tlaku. Slinování s použitím tlaku patří mezi novější metody a lze při něm dosáhnout vyšší hustoty a jemnější mikrostruktury.[5]

Hlavní rozdíl u technik bez použití tlaku je mezi slinováním v kapalně a tuhé fázi. Mezi další důležité možnosti ovlivnění struktury patří také volby atmosféry. Jako alternativě konvečního slinování byla věnována pozornost v posledních 20 letech použití mikrovlné energie pro ohřev a slinování keramických materiálů. Metoda je rozdílná od konvečního slinování tím, že teplo vzniká uvnitř materiálu interakcí mikrovln s materiálem. Výhoda této metody je rychlost ohřevu, mezi negativa patří nejednotné teplotní pole a různá teplota v různých částech vzorku. [5]

### 3.4.1 Slinování bez použití tlaku

Slinování je tedy proces, při kterém se zlepšuje pórovitá nebo partikulární látka. Působením teploty dochází k vzájemnému spojování částic, aniž by se daná látka tavila. Hlavním projevem slinování tedy je snižování pórovitosti bez tvarových změn. Proces slinování bez použití tlaku může probíhat ve dvou různých systémech: [1,10]

- systém pouze z pevných fází (bez účasti taveniny)

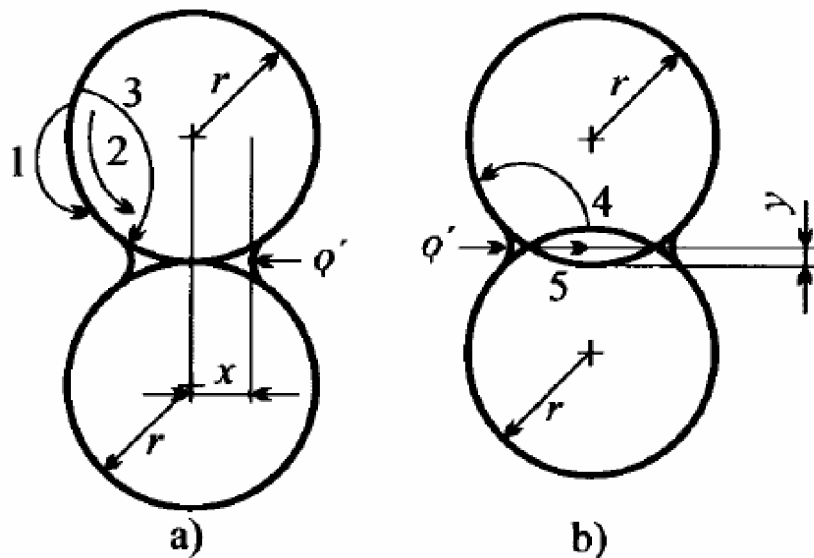
- systém z pevné a kapalně fáze (s účastí taveniny)

### *Slinování bez účasti taveniny*

Tento proces je pouze fyzikálního charakteru, neprobíhají zde žádné chemické reakce. Jedná se o proces nevratný, u kterého se snižuje volná entalpie systému. Děje, které probíhají při slinování bez účasti taveniny, si můžeme představit na modelu hustě uspořádaných částic kulového tvaru. V místech, kde dochází k dotyku zrn, je velmi negativní zakřivení povrchu zrn oproti povrchům ostatním. Působení tepla způsobí, že látka je přesouvána z míst s vyšším napětím na místa s nižším napětím, a tím se rozdíly napětí dostávají do rovnováhy. V místě dotyku zrn dochází k vytváření spoje, tzv. krčku. Toto spojení může nastat dvěma různými způsoby.[1,2]

- bez smršťování soustavy - krček se tvoří aniž by se středy těles přibližovaly
- se smrštěním soustavy - krček se tvoří při současném přibližování středů těles

Obrázek 4: Model slinování dvou kulovitých částic bez přítomnosti kapalně fáze[1]



a) tvorba krčku bez smrštění soustavy: 1 - vypařování a kondenzace, 2 - povrchová difuze, 3 - vnitřní difuze z povrchu,

b) tvorba krčku se smrštěním soustavy ( $\gamma$  označuje velikost přiblížení středu koule) 4 - objemová difuze, 5 - hraniční difuze

### *Slinování s účastí taveniny*

V keramické praxi je mnohem častější slinování za účasti kapalně fáze (taveniny), která na rozdíl od tuhé fáze má lepší transportní schopnosti. Při slinování materiálu s kapalnou fází



se předpokládá, že mezi pevnými částicemi se vyskytuje vysoce viskózní kapalina. Stejně jako u soustavy tvořené pouze tuhou fází, je hlavní hnací silou procesu povrchová energie soustavy.

Z fenomenologického popisu vyplývá, že při slinování vícesložkového systému nad teplotu tání jedné komponenty nebo eutektika projevují se v souladu s podmínkami v podstatě tři mechanismy. [3]

- *Přeskupování systému*: viskózní tok zrn s taveninou nastává při dostatečném množství taveniny ( kolem 40 %) a výsledkem je hutnější skladba zrn a smršťování systému.
- *Rozpouštění a opětovné vylučování*: prostor mezi zrny není zcela vyplněn taveninou. Kapilární tlak působí na zrna oddělená tenkým filmem, zvyšuje se chemický potenciál a rozpustnost pevné fáze. Zhutňování se zpomaluje.
- *Slinování v pevném stavu*: nesmáčí-li tavenina celý povrch zrn, zpomaluje se zhutňování a rychlost je stejná jako při slinování bez taveniny. [10]

Úměrně ke smršťování soustavy probíhá zmenšování objemu pórů. Tvar pórů, jejich uspořádání a mizení ze soustavy ovlivňuje hlavně viskozita taveniny a povrchové napětí. Plyny uzavřené v pórech a stlačované slinovacím procesem musí mít možnost unikat z pórů difuzí. Tento jev může nastat třemi různými způsoby:

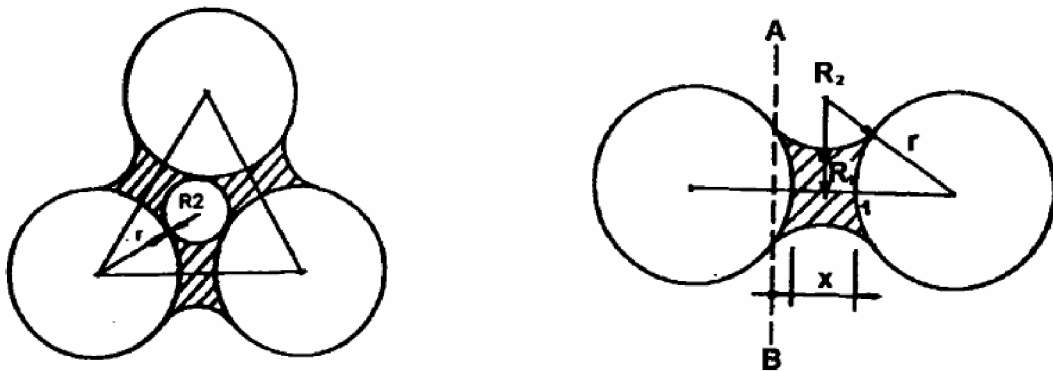
- Když plyn difunduje dostatečně rychle, je slinování řízeno difuzí plynu.
- Jestliže plyn uzavřený v pórech difunduje pouze nepatrně, slinování nepokračuje, jelikož se ustanoví rovnováha mezi tlakem uzavřeného plynu a kapilárními silami, které způsobují zmenšování pórů.
- Jestliže difunduje plyn je do určité míry, nedosáhne plyn povrchu, ale přechází z malých pórů, kde je pod větším tlakem, do blízkých pórů větších kde je tlak menší. Tak dochází k likvidaci malých pórů a růstu pórů velkých, což se projevuje snížením objemové hmotnosti.[3]

K dosažení teoreticky zhutněné soustavy musí být splněno několik základních předpokladů:

- dostatek taveniny (20 až 50 %), aby byla zrna obalena taveninou
- pevná fáze se musí úplně smáčet taveninou
- pevná fáze se částečně rozpouští v tavenině
- viskozita taveniny nesmí být nízká nebo difuzní koeficient v tavenině je vysoký

Slinování s taveninou probíhá v nereaktivním systému podle fyzikálních zákonů, fáze mezi sebou chemicky nereagují a pevná zrna sama neslinují. Působí pouze tavenina ve velkém objemu (rozpuští se a vylučuje). Při slinování s taveninou v reaktivním systému probíhají difuzí chemické reakce i při relativně menším podílu taveniny, zrna tuhé fáze se dotýkají a dochází k jejich rozpouštění a opětovnému vylučování z roztoku na jiném místě v kontaktech zrn. Tavenina smáčí povrch pevných zrn, nereaguje s nimi a tak hnací silou povrchu je povrchová energie. Modelem jsou dvě kulové částice, mezi nimiž je jisté množství taveniny, která tvoří těleso s velmi konkávně zakřiveným povrchem, tzv. nodoid.[5,10]

Obrázek 5: Model působení taveniny při slinování [3]



. Slinování tří částic s uzavřeným vzduchovým pórem o poloměru  $R_2$ . Plocha S (vlevo) je vymezená řezem AB

### 3.4.2 Slinování s použitím tlaku

V některých případech lze k slinování využít i zvýšeného tlaku. Tyto metody jsou však technologicky i ekonomicky poměrně náročné, a proto se využívají pouze v případě, že beztlaké slinování by nevedlo k požadovaným výsledkům. Většinou se jedná o výrobky, u kterých je nutná vysoká hustota střepe v kombinaci s malou velikostí zrn. Při tlakovém slinování je vnější tlak realizován plynem nebo mechanicky a je přidáván ke slinovacímu tlaku a pomáhá difuzi vakancí z povrchu pórů a tedy k jejich zániku. U slinování s použitím tlaku používáme čtyři technologické postupy: [5,6]

- *Hot pressing*, kde je tlak aplikován uniaxiálně na prášek ve formě.
- *Sinter forging*, která je podobná hot pressing, ale bez omezování vzorku ve formě.
- *Hot isostatic pressing*, u kterého je použit izostatický tlak plynu.

Nejrozšířenější metodou v výše uvedených je hot pressing, na rozdíl od sinter forging, který je při výrobě keramiky využíván jen minimálně. Hlavní výhodou slinování za použití tlaku je schopnost výrazně zvýšit růst hustoty a malé velikosti zrn, což má za následek zvýšení mechanických, ale mnohdy i funkčních vlastností. Při použití hot pressing může být použito nižších teplot a kratších prodlev než u slinování bez použití tlaku. Nevýhodou slinování s použitím tlaku je však technologická náročnost výroby a poměrně vysoká cena výrobků. Další nevýhodou tlakového slinování je, že ho nelze jednoduše automatizovat a u hot pressing a sinter forging jsme limitováni tvarem výrobku, který musí být jednoduchý.[5,6]

### 3.5 Vliv velikosti částic na slinování

Jednou z nejdůležitějších vlastností materiálu ovlivňující proces slinování je velikost částic. Vzhledem k tomu, že hnací silou slinování je eliminace volného povrchu částic a ten roste se snižující se velikostí částic, je zřejmé, že proces slinování bude akcelerován s klesající velikostí částic. Vliv velikosti částic na kinetiku slinování popisuje tzv. *měřítkový zákon*:

$$\Delta t_2 = (r_2/r_1)^n \cdot \Delta t_1 \quad (2)$$

kde  $\Delta t_1$  a  $\Delta t_2$  jsou doby potřebné k dosažení určité geometrické změny při izotermickém slinování částic o poloměrech  $r_1$ , resp.  $r_2$ ,  $n$  je konstanta nabývající hodnot od 1 do 4 pro různé typy transportu hmoty při slinování ( $n = 1$  pro viskózní tok,  $n = 2$  pro vypařování a kondenzaci,  $n = 3$  pro objemovou difuzi,  $n = 4$  pro difuzi povrchem nebo po hranicích zrn). Ze vztahu (2) vyplývá, že čím menší je velikost částic, tím je doba potřebná ke slinutí při dané teplotě kratší. U slinování v pevné fázi, která je v keramickém průmyslu nejčastější a kde se uplatňuje zejména proces difuze ( $n = 3,4$ ), je vliv velikosti částic velmi významný.[6]

## 4 Taviva pro keramickou výrobu

Suroviny pro výrobu keramiky jsou látky, které svým chemickým, mineralogickým a granulometrickým vytvářejí předpoklady pro požadované vlastnosti keramického střepu nebo glazury. Podle původu je dělíme na suroviny přírodní, syntetické a druhotné. Z hlediska jejich chování po rozdělení s vodou je dělíme na plastické a neplastické. [12]

Jako plastické suroviny označujeme ty, které po rozdělení s vodou vytvářejí plastické těsto schopné tvarování a které po výpalu dodávají výrobku jeho charakteristické vlastnosti jako je třeba pevnost, odolnost proti vodě a typické zbarvení střepu.

Neplastické suroviny na rozdíl od plastických nejsou schopny po rozdělení s vodou vytvořit plastické těsto. Podle funkce, kterou zastupují v keramické střepu je může rozdělit na ostřiva, jejichž hlavním významem je snižování citlivosti k sušení a velikost smrštění sušením, dále na lehčiva, která snižují objemovou hmotnost keramického střepu, a na taviva, která snižují teplotu potřebnou ke slinutí keramického střepu.

Taviva jsou důležitou složkou při výrobě keramického střepu. Účastní se tvorby taveniny a snižují teplotu slinutí a tání, případně zmenšují intervaly mezi slinutím a táním. Při výpalu keramického materiálu tvoří taveninu, která spojuje krystalické fáze střepu, reaguje s nimi a často působí při tvorbě nových krystalických fází. Po ochlazení tvoří základní nekrystalickou skelnou fázi keramického střepu, tzv. matrix. Taviva v keramice můžeme rozdělit do dvou základních skupin: [4,10]

- přírodní
  - živce (draselné, sodné, vápenaté a směsné)
  - fonolity, nefelinické fonolity, nefelinický syenit
  - kostní popel
  - skelná taviva, frity (skla tavená pro použití v glazurách)
- eutektická taviva
  - Eutektická taviva tvoří taveninu vzájemnou reakcí některých složek při nižší teplotě než je teplota tání jednotlivých složek. Jedná se tedy o suroviny obsahující oxidy CaO, MgO, FeO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O aj. Zdrojem jsou uhličitany (vápenec, magnezit, dolomit), mastek (3MgO.4SiO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O). O vzniku taveniny a o eutektické teplotě v soustavě různých oxidů nás informují fázové diagramy.[4]

## 4.1 Živce

Živce tvoří velkou skupinu horninotvorných alumosilikátů draslíku, sodíku, vápníku a vzácně i barya. Živce tvoří přibližně 60 % zemské kůry, ale většina živců se v přírodě vyskytuje v jemnozrnných a středně zrnitých horninách, ze kterých nelze získat pro keramický průmysl dostatečně čistou surovinu, protože jsou znečištěny okolními minerály obsahující železo. 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 zvětvávání, eroze a transportu, po kterých živec zůstává v kaolinových reziduích nezvětralý nebo se dostává transportem do sedimentárních hornin nazývaných arkosy, v případě nezpevněných sedimentů arkosové písky a živcové štěrky. 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 arkosy, arkosové písky a živcové štěrky. Doprovodnými minerály přírodních živců jsou křemen a slída.[1]

Živce patří podle krystalové struktury k silikátům s prostorovou vazbou tetraedrů, k tzv. tektosilikátům, což značí, že tetraedry  $\text{SiO}_4$  jsou spojeny do kontinuální trojrozměrné mřížky, kde jedna čtvrtina až jedna polovina míst obsazených křemíkem je nahrazena hliníkem a kde všechny ionty kyslíku jsou sdíleny sousedními tetraedry. Poměr  $(\text{Si} + \text{Al}) : \text{O}$  v živcích je největší mezi všemi skupinami silikátů. Tetraedry  $\text{SiO}_4$  a  $\text{AlO}_4$  tvoří přes společné kyslíky trojrozměrnou mřížku tak, že mezi sousedními tetraedry jsou dutiny, které mohou zaujímat jednomocné  $\text{Na}^+$  a  $\text{K}^+$  a nebo dvojmocné kationy  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  a  $\text{Sr}^{2+}$ . Klasifikace živců je přednostně založena na jejich složení, jež je vyjádřeno ternárním systémem  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ . Uvedené konečné členy se označují jako draselný, sodný a vápenatý živec. Binární řada  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  a její jednotlivé členy se nazývají alkalické živce, zatímco binární řada  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_8$  jsou plagioklasy. Dalším druhem živce může být barnatý živec  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . [2,13]

Tabulka 1: Rovnovážné teploty tání živců [2]

Druh živce	Teplota tání $t_m$ (°C)	Vzniklá fáze
draselný živec, ortoklas	1150 ± 20	tavenina + leucit
draselný živec, leucit	1686 ± 5	tavenina
kaliofilit	1750	tavenina
sodný živec, albit	1118 ± 3	tavenina
nefelin	1526 ± 2	tavenina
vápenatý živec, anortit	1553 ± 2	tavenina
barnatý živec, celsian	1740	tavenina

Tabulka 2: Teoretické chemické složení živců [2]

Živec	Vzorec	Obsah složky (hmotn. %)					
		SiO <sub>2</sub>	AlO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	BaO
draselný	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	64,70	18,40	16,90	-	-	-
kaliofilit	KAlSiO <sub>4</sub>	37,96	32,25	27,79	-	-	-
sodný	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	68,81	19,40	-	11,79	-	-
nefelin	NaAlSiO <sub>4</sub>	42,27	35,90	-	21,83	-	-
vápenatý	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	43,28	36,62	-	-	20,10	-
barnatý	BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	31,98	27,16	-	-	-	40,86

Tabulka 3: Některé vlastnosti živců [2]

Živec	Vzorec	Hustota $d$ (gcm <sup>-3</sup> )	Tvrдость (Mohse)	Krystalická soustava
ortoklas	K <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub>	2,54	6,0	monoklinický
sanidin	K <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub>	2,56 - 2,61	6,0 - 6,5	monoklinický
mikroklin	K <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub>	2,54 - 2,57	6,0 - 6,5	triklinický
leucit	K <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .4SiO <sub>2</sub>	2,5	5,5 - 6,0	tetragonální (do 650 °C)
albit	Na <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub>	2,62	6,0 - 6,5	triklinický
anortit	CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	2,75 - 2,76	6,0 - 6,5	triklinický
celsian	BaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	3,21 - 3,28	6,0	monoklinický

V keramickém a sklářském průmyslu se využívají převážně živce alkalické.

#### 4.1.1 Úprava živců

Živce se většinou těží v otevřených lomech, kde se rovnou i drtí a třídí na sítích a mísí v předepsaném poměru. Modernější postupy těžení živců využívají informace z geologických průzkumů ložisek. Tyto informace umožňují řídit těžbu a následnou úpravu s cílem

dosáhnout co největší homogenity produktu. Další součástí drtící a třídící linky bývají zařízení na odstranění nečistot a na odstranění magnetických příměsí z drcené suroviny. Získaná živcová drť se dále mele např. v kontinuálních sušících mlýnech a mletý produkt je pak tlakovým vzduchem vynášen do třídiče, odkud se nadsítné frakce vracejí zpět do třídiče. Namleté živce se pak třídí na elektrostatických třídících. Při tomto způsobu snižování obsahu barvicích oxidů je nutné, aby namletý živec byl suchý. Magnetické nečistoty se také odstraňují odmagnetováním mletého živce. Při tomto procesu není nutné, aby byl živec zcela suchý. Pro zajištění dobré granulometrie živců vytěžené živce někdy homogenizují s dalšími dovezenými živci. Garantován musí být především obsah čistého živce a obsah alkalických a barvicích oxidů. V keramickém průmyslu se stále více uplatňuje mikromletí živců. [1]

Další možnosti úpravy živců se provádějí např. v ložisku Halámky. Zde se těží živcový písek sacími bagry ze dna jezera. Požadovaná frakce se získává mokřým tříděním vytěžené suroviny na sítěch.[1]

#### 4.1.2 Alkalické živce

Složení alkalických živců můžeme obecně napsat vzorcem  $(K,Na)AlSi_3O_8$ . Alkalické živce tvoří tedy izomorfní řadu s krajními členy draselným živcem ( $KAlSi_3O_8$ ) a sodným živcem ( $NaAlSi_3O_8$ ). Za povrchové teploty je mísivost silně omezená, se stoupající teplotou se mísivost zvyšuje a nad určitou teplotou vzniká úplná izomorfní řada (přechodný člen se nazývá anortoklas). Mísivost s vápenatým členem živcové skupiny  $CaAl_2Si_2O_8$  je u draselného členu silně omezená, u sodného dokonalá. Ve stopovém množství mohou být ve struktuře alkalických živců přítomny též Rb, Pb, Tl, Ba, Sr,  $Fe^{3+}$ , Ga, Ge. [11]

Další rozdělení můžeme provést podle poměru molární hmotnosti draslíku a sodíku:

- draselný živec (K – živec)
  - *sanidin* -  $((K,Na)(Si,Al)_4O_8)$  – jednoklonná vysokoteplotní forma neuspořádaného draselného živce s malým zastoupením sodných kationů (vykrytalizoval z magmatu při teplotách 950 – 1100 °C), teoretické chemické složení: 12,88 %  $K_2O$ , 2,82 %  $Na_2O$ , 18,59 %  $Al_2O_3$ , 65,71 %  $SiO_2$
  - *ortoklas* - jednoklonný živec, vykrytalizoval při nižší teplotě než sanidin, má nižší stupeň neuspořádanosti
  - *mikroklin* - trojklonná uspořádaná forma
  - *adulár* - nejdokonaleji uspořádaná jednoklonná forma, vykrytalizoval z magmatu při 400 °C [12]

- sodný živec (Na – živec)
  - *albit* - trojklonná forma, vzniká krystalizací z magmatu, přeměnou z jiných minerálů. Albit se dále může dělit na vysoký a nízký albit. Oba tyto typy se odlišují uspořádaností Al a Si.
  - *nefelin* - šesterečná forma, vzniká působením (metasomatózou) nefelinického magmatu na okolní horniny (zejména ruly) [12]

Všechny tyto varianty se mohou dále dělit podle krystalové struktury a výsledné krystalografické symetrie na alkalické živce monoklinické (sanidin, ortoklas, adulár, monalbit) a triklinické (mikroclin, vysoký albit, anortoklas, nízký albit). Označení vysoký a nízký albit značí vysokoteplotní a nízkoteplotní formy příslušného živce.

Alkalické živce se v závislosti na teplotě vzniku a rychlosti ochlazování krystalu mohou nacházet v každém strukturním stavu mezi úplnou uspořádaností a úplnou neuspořádaností  $\text{Si}^{4+}$  a  $\text{Al}^{3+}$  ve struktuře. Vysokoteplotní alkalické živce mají monoklinickou symetrii (sanidin a monalbit). Při poklesu teploty přechází monoklinické živce na triklinické modifikace, a to dvěma mechanismy: [11,13]

- kontrakcí struktury v důsledku poklesu tepelného pohybu  $\text{Na}^+$  v dutinách kostry
- změnou strukturního stavu směrem k uspořádanosti (uspořádávání  $\text{Si}^{4+}$  a  $\text{Al}^{3+}$  v tetraedrové kostře)

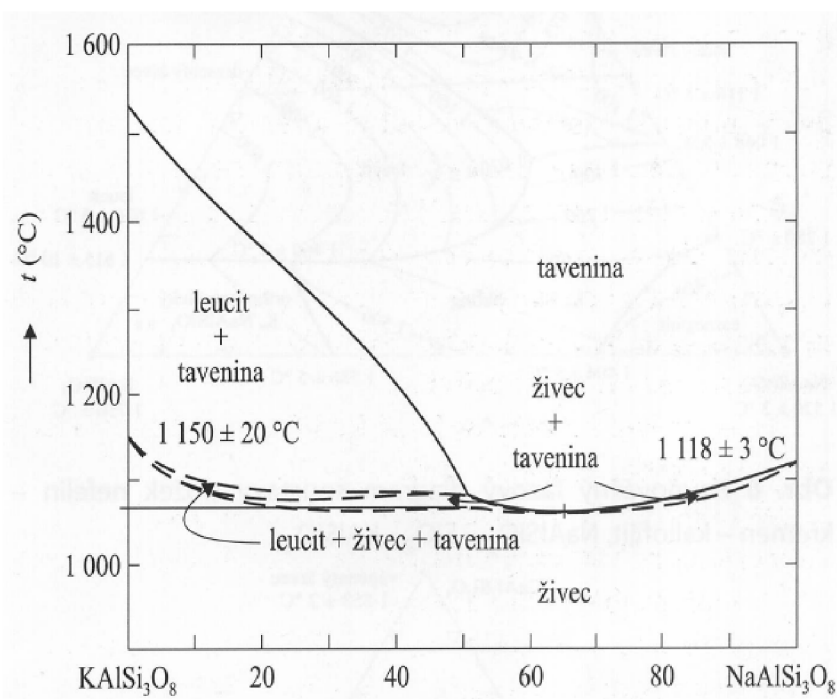
První mechanismus se uplatňuje u sodných živců (monalbit - vysoký albit při teplotě 930 °C), druhý u draselných živců (nízký sanidin - mikroclin při teplotě cca 500 °C). Při dalším ochlazování dochází u alkalických živců k růstu uspořádanosti  $\text{Si}^{4+}$  a  $\text{Al}^{3+}$  již bez změny soustavy symetrie, avšak s rostoucí odchylkou meziosových vzdáleností. Odchylka nabývá maximální hodnoty při maximálním uspořádání. V souvislosti se strukturním stavem alkalických živců, zejména draselných, se často hovoří o triklinítě D (delta). Monoklinické živce mají triklinitu  $D = 0$ , maximálně uspořádané triklinické živce (max. mikroclin) mají  $D = 1$ . Míru triklinity lze vypočítat z RTG difrakčních dat.[11,13]

### 4.1.3 Termické chování alkalických živců

Velký obsah alkálií způsobuje, že živce se taví poměrně snadno a reagují s jinými komponenty v keramické hmotě. Draselný živec se taví nekongruentně nad teplotou 1 150 °C, kdy vzniká tavenina a leucit, kdežto k úplnému roztavení dochází až při teplotě 1 560 °C. Sodný živec se taví za nižší teploty. Viskozita taveniny draselného živce je větší než viskozita taveniny sodného živce.



Obrázek 6: Rovnovážný fázový diagram živec draselný  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  – živec sodný  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . [2]



Rozdíl ve viskozitách obou chemicky rozdílných tavenin je příčinou toho, že draselný živec se uplatňuje hlavně v keramickém průmyslu, kdežto sodný živec ve sklářském průmyslu.[16]

Optimální podmínky tvorby skla, které je základní tmelotvornou složkou v jakémkoli keramickém výrobku a s nimi spojený stupeň tvarové dokonalosti výrobku, jsou velmi závislé na teplotě výpalu.[13,14]

K porovnání slinovací aktivity živců různého složení je zde uvedeno experimentální vyhodnocení termického chování draselnosodných a sodnodraselných živců. Jsou zde uvedeny hodnoty třech vzorků: A – Ž64NaK40, B – Ž81KNa40 a C – Ž66NaK60. Jedná se tedy o dva živce sodnodraselné (A a C) a jeden živec draselnosodný (B). Chemické a racionální složení jednotlivých vzorků je uvedeno v tabulkách 4 a 5. [2]

Tabulka 4: Základní chemické složení vzorků [2]

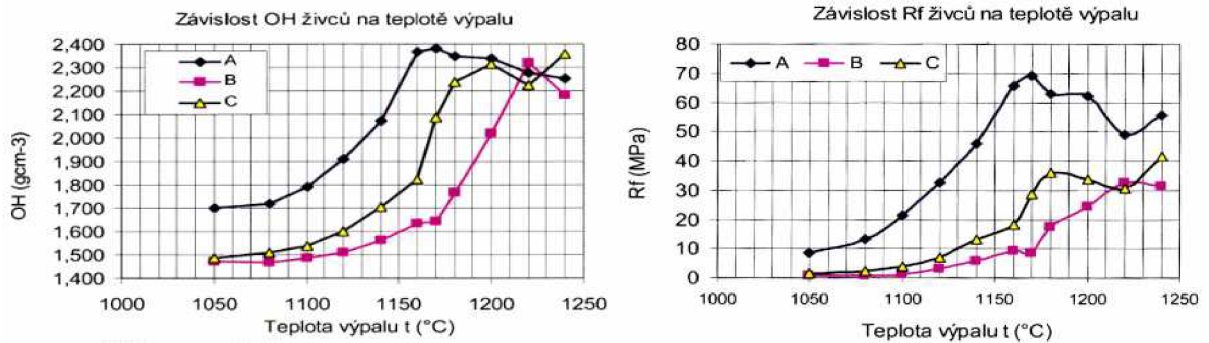
Vzorek	Obsah složky [hm. %]								
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$
A	71,32	18,96	0,37	0,03	0,41	0,12	4,35	4,46	0,98
B	68,26	18,46	0,42	0,08	0,34	0,09	9,97	2,39	4,17
C	72,21	17,87	0,64	0,03	0,45	0,18	3,50	5,13	0,68

Tabulka 5: Vypočtené racionální složení vzorků [2]

Vzorek	Obsah minerálů [hm. %]					Oxidy
	živec K	živec Na	živec Ca	kaolinit	křemen	Fe, Ti, Mg
A	25,14	36,91	1,97	15,31	20,16	0,51
B	58,26	20,01	1,69	7,79	11,68	0,57
C	20,33	42,71	2,17	12,01	21,94	0,83

Pro zjištění slinovací aktivity byly vzorky vypalovány na teploty 1050 až 1240 °C. Hned od počáteční vypalovací teploty je zřetelné, že nejvyšší hutnost, tím pádem i objemovou hmotnost vykazuje vzorek A. [2]

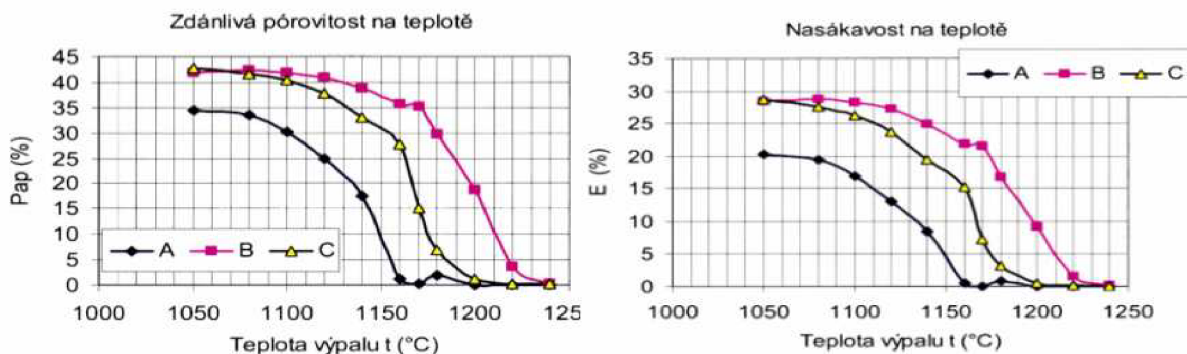
Obrázek 7: Závislost objemové hmotnosti a pevnosti v ohybu na teplotě výpalu [2]



Z obrázku 7 je patrné, že se zvyšující teplotou výpalu se zvyšuje i objemová hmotnost. Její maximální hodnota se u jednotlivých druhů živců liší. U sodnodraselných živců je pro dosažení maximální hodnoty objemové hmotnosti potřeba nižší teploty než u živců draselnosodných. U vzorků A a C je tato teplota 1170 až 1200 °C zatímco u vzorku B až 1220 °C. Při porovnání křivek objemových hmotností a pevností v ohybu na obrázku 7 je nápadný jejich podobný charakter. V obou křivkách se nachází maximální hodnota na stejné teplotě. Z toho vyplývá, že s rostoucí hodnotou objemové hmotnosti téměř lineárně stoupá i pevnost. [2]

Dalšími významnými vlastnostmi související se slinovací aktivitou jsou nasákavost a zdánlivá pórovitost. Nízkou nasákavost vyžadujeme zvláště u slinutých keramických prvků a pro výrobu porcelánu. Stejně jako u objemové hmotnosti nejnižší hodnoty nasákavosti vykazuje vzorek A, který také dosahuje téměř nulových hodnot nasákavosti při nejnižší teplotě. Křivky nasákavosti a zdánlivé pórovitosti jsou si při grafickém znázornění velice podobné. Z toho vyplývá, že tyto dvě vlastnosti jsou na sobě velice závislé (obr.8). [2]

Obrázek 8: Závislost nasákavosti a zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu [2]



Z provedeného srovnání různých druhů živců vyplývá, že nejnižší optimální teplotu výpalu má vzorek A, tedy sodnodraselný živec Ž64NaK40. U tohoto vzorku se kromě příznivého chemického a mineralogického složení také příznivě projevila vyšší jemnost mletí ve srovnání se zbývajícími vzorky. [2]

#### **4.1.4 Užití alkalických živců v keramickém průmyslu**

Alkalické živce se běžně užívají v keramickém a sklářském průmyslu v rozemletém stavu. Tato tzv. živcová mouka má horní velikostní hranici zrna 0,09 nebo 0,075 mm. Rozptýl velikostí částic živcové mouky má podstatný vliv na průběh tavení a na průsvitnost výrobku. Jemněji rozemletý živec se slinuje a taví za nižších teplot než hruběji rozemletý.[13]

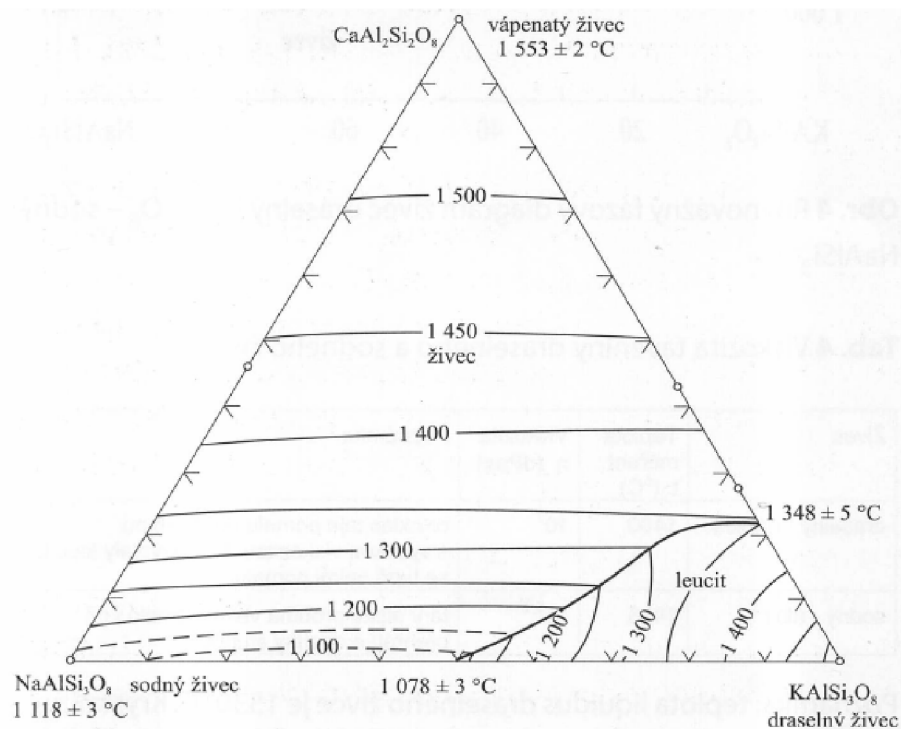
Hlavní užití živců v keramickém průmyslu, kde slouží především jako vhodné tavivo, je při výrobě kameniny (5 až 20 % živce v hmotě) a větším množstvím při výrobě tvrdého porcelánu (okolo 25 % ve hmotě), užitkové keramiky, sanitární keramiky a póroviny (20 až 40 % ve hmotě), glazur a smaltů. Rozemletý živec působí ve vlhkých, suchých a mírně vypálených keramických hmotách jako ostřívo podobně jako rozemletý křemen. Jestliže se keramická hmota vypaluje pod 1 100 °C, pak rozemletý živec má odlehčující vliv na hmotu, neboť zvyšuje její pórovitost, kdežto při výpalu nad 1 100 °C se živec taví a přispívá k větší hutnosti a objemové hmotnosti střepu. Současně se slinováním a tavením živce, neboli při vitifikaci, dochází k podstatnému smrštění střepu v teplotní oblasti 1 140 °C až 1 350 °C. Draselný živec snižuje termické smrštění, zatímco sodný živec snižuje termickou expanzi. Vzniklé živcové sklo je charakteristické poměrně vysokou viskozitou, jež zabraňuje deformaci dokonce i při teplotě 1 410 °C až 1 435 °C, při které se vypaluje tvrdý porcelán. Zvláště draselný živec poskytuje sklo o vysoké viskozitě, vyšší pevnosti výrobků a větší průsvitnosti ve srovnání se sodnými živci. Kromě toho teplotní oblast tavení je u draselného živce značně široká. Pro tyto vlastnosti je draselný živec požadován při výrobě užitkového porcelánu, tzv. elektroporcelánu.[1,3,13]

Alkalické živce o té nejvyšší minerální kvalitě a chemické čistotě se používají na výrobu kvalitních porcelánových glazur. Výrazně přispívají k lesku, čistotě a průsvitnosti glazur. Živcem vnášený oxid hlinitý v glazuře zvyšuje tvrdost, pevnost, pružnost, chemickou a termickou odolnost. Další jeho funkcí je, že zabraňuje odskelnění glazury.[13]

### 4.1.5 Vápenaté živce

Dalším druhem živců jsou živce vápenaté zvané anortit ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  nebo  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). Anortit patří do skupiny anortozitů, které jsou součástí plagioklasů. Vyskytuje se pouze ve směsných živcích s albitem ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). Vápenaté živce tedy tvoří izomorfní řada s krajními členy albitem ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) a anotitem.[17]

Obrázek 9: Rovnovážný fázový diagram složek sodný – vápenatý - draselný živec [2]



Zastupování  $\text{Na}^+$  za  $\text{Ca}^{2+}$  je heterovalentní, valence se kompenzují zastupováním  $\text{Si}^{4+}$  za  $\text{Al}^{3+}$ . Všechny vápenaté živce krystalizují v trojklonné formě. Obecný vzorec pro vápenaté živce lze tedy zapsat následovně:  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{1+x})\text{O}_8$ , kde  $x$  nabývá hodnoty od 0 do 1. Všechny fyzikální i krystalografické vlastnosti plagioklasů se spojitě mění se změnou složení. Mísivost anortitu s draselnými živci je silně omezená a mísivost albitu je omezená úplně (za nízkých teplot). Na složení plagioklasů se můžou podílet i Ba, Sr, Fe, ale pouze ve stopovém množství. Podle procentuelního zastoupení anortitu dělíme dále vápenaté živce na oligoklasy, které obsahují méně než 30 % anortitu, a plagioklasy, které obsahují více než 30 % anortitu. Pro přesnější rozdělení vápenatých živců podle procentuelního zastoupení albitu a anortitu může posloužit tabulka č. 4. [2,17]

Tabulka 6: Rozdělení vápenatých živců [17]

Název	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> - albit [%]	CaAlSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> - anortit [%]
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

Plagioklasy, které se vyznačují vysokým obsahem vápníku, nejsou jako surovina příliš vhodné, protože se taví při vyšších teplotách a obvykle bývají znečištěny minerály, které obsahují železo a titan. Můžeme je však použít při výrobě některých druhů speciální keramiky. [13]

## 4.2 Alternativní taviva s vysokým obsahem alkálií

Omezený výskyt čistých živců nás nutí k využití surovin s nižším obsahem alkálií, mezi které patří živcové pegmatity, pegmatity, odpady při plavení kaolinu a další. Dále můžeme použít suroviny s relativně vyšším obsahem alkálií, jako jsou například odprašky při drcení žuly nebo mramoru.

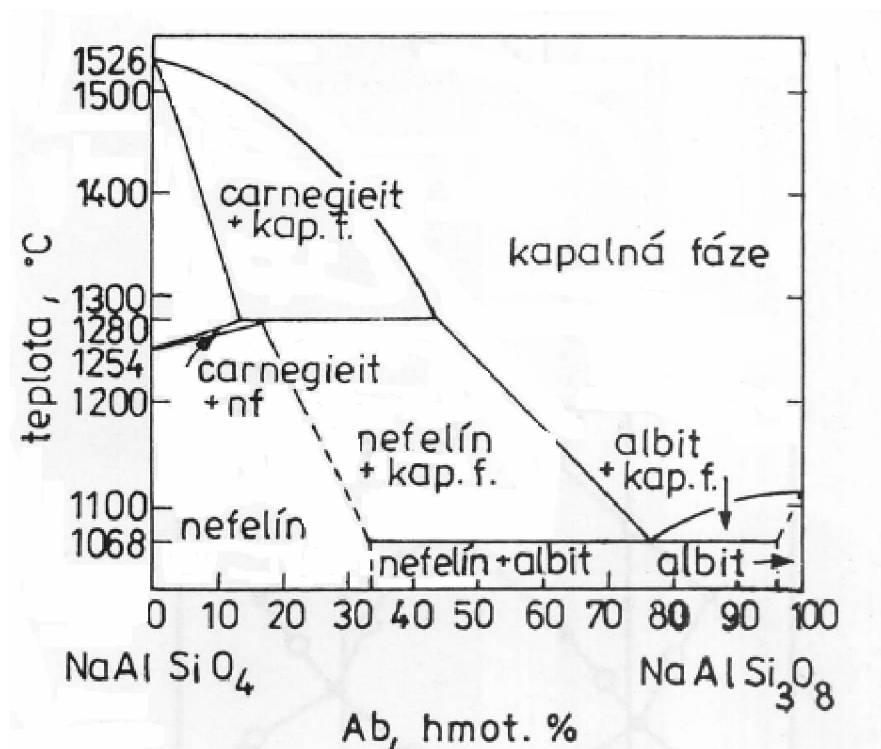
### 4.2.1 Nefelin a nefelinický syenit

Nefelin ((Na,K)AlSiO<sub>4</sub>) je důležitým horninotvorným minerálem některých druhů vyvřelých hornin (hlavně tzv. nefelinity a nefelinitické syenity). Nefelin patří mezi tektosilikáty sodíku a draslíku ze skupiny foidů, v němž je poměr sodíku a draslíku nejčastěji okolo 3:1, a je nejběžnějším minerálem ze skupiny živců, které krystalizují v magmatu při nedostatečném množství oxidu křemičitého. Význam pro keramický průmysl mají pouze horniny s obsahem nefelinu přesahující 20 %. Ideálně čistý nefelin s poměrem sodíku a draslíku 3:1 obsahuje 41,5 % SiO<sub>2</sub>, 35,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 17,5 % Na<sub>2</sub>O a 5,2 % K<sub>2</sub>O. Rozsáhlá ložiska magmatických hornin s vysokým obsahem nefelinu jsou zejména v Chibinském masívu na poloostrově Kola v Rusku, další naleziště se nacházejí v jižním Norsku, Kanadě a jinde. Barva nefelinu bývá šedá, šedozelená, zelená, méně časté formy jsou žlutá, bílá a bezbarvá. Jeho krystalická struktura je hexagonálně symetrická a je založena na mřížce tridimitového typu. Obsah oxidů alkálií v nefelinu je také podstatně větší než v alkalických živcích vzhledem k tomu, že

v nefelinu je náhrada křemíku hliníkem v tetraedrech téměř 1:1 a výsledný přebytek negativního náboje kyslíků obklopujících hliník musí být vyvážen odpovídajícím podílem kationtů alkálií, zejména sodíkem. [1,3,13]

Fázový diagram systému  $\text{NaAlSiO}_4$  (nefelin) –  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (albit) je užitečný pro pochopení existence krystalických a kapalných fází během výpalu keramických směsí obsahujících tuto surovinu. Eutektická teplota dvojice nefelin – albit je  $1068^\circ\text{C}$  při poměru  $\text{Ne}_{24}\text{Ab}_{76}$ . [13]

Obrázek 10: Fázový diagram systému  $\text{NaAlSiO}_4$  (nefelin,carnegieit) -  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (albit) [13]



V keramickém průmyslu se také jako tavivo používá nefelinický syenit ( $\text{K}_2\text{O}_3\text{Na}_2\text{O}_4\text{Al}_2\text{O}_3\text{8SiO}_2$ ). Jedná se tedy o bezvodý sodno-draselno-hlinitý silikát. Jedná se vyvřelou horninu složenou z alkalických živců a nefelinu s nízkým obsahem křemene a akcesorických minerálů, obvykle diopsidu, hnědého amfibolu, titanitu, apatitu alkalických pyroxenů a amfibolů, biotitu, magnetitu, muskovitu a hastingsitu. Nefelinický syenit používaný pro sklářský průmysl se musí upravovat drcením, mletím a proséváním na potřebnou zrnitost. Pro keramický průmysl, kde nefelinický syenit používáme jako tavivo, je požadavek na jemnost mletí srovnatelný s živcovými surovinami. Nefelinický syenit se používá jako náhrada živců při výrobě porcelánu. Jeho přidání do směsi způsobí rozšíření

intervalu slinování, zvýší mechanickou pevnost střepu, ale vzroste smršnění střepu. Přidání vhodného množství nefelinu nebo nefelinického syenitu do hmoty pro výrobu keramických dlaždic nebo jiných keramických výrobků se může výrazně snížit teplota výpalu. Je také velmi často využíván pro přípravu glazur pro svoji bělost a nízký bod tavení (okolo 1 150 °C). Další možnosti využití nefelinu a nefelinického syenitu jsou při výrobě bílého keramického zboží, stolní a sanitární keramiky, elektroporcelánu, chemického a zubního porcelánu a umělecké keramiky. V keramickém průmyslu slouží nefelinický syenit jako vitrifikační složka přispívající k tvorbě skelné fáze, která spojuje ostatní součástky a je nositelem pevnosti výrobku. Největší množství nefelinického syenitu se spotřebuje při výrobě skla, zejména v USA, neboť se jím vnáší více alkálií a hliníku do skla. To pak má nižší viskozitu a je snadněji zpracovatelné ve srovnání se sklem vytvořených za přídavku draselného živce. Nevýhodou nefelinických syenitů a podobných taviv je nutnost jejich čištění procesem magnetické separace umožňující odstranění minerálů, v nichž je koncentrováno železo. V tabulce 7. je vypsáno složení nefelinických syenitů těžených v bývalých zemích SSSR. [1,3,13]

Tabulka 7: Složení některých nefelinických syenitů v oblasti bývalého SSSR [15]

Naleziště	chemické složení %										
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO	ztráta žiháním
nefelinický syenit jezero Imandra	53,0	0,38	-	23,9	0,96	0,85	0,23	6,63	8,25	-	0,91
nefelinický syenit jezero Chibin	37,14	1,79	5,92	22,97	3,64	11,48	2,22	6,68	7,97	0,24	1,35

Podobně jako nefeliny a nefelinické syenity se mohou uplatňovat jejich některé výlepné ekvivalenty, zejména světlé fonolity.

#### 4.2.2 Nefelinické fonolity

V keramickém a sklářském průmyslu se mohou také využívat vhodné nefelinické fonolity (znělce), které mají vysoký obsah alkálií a obsahují malé množství železa. Jedná se o vyvřelou horninu, která je prakticky ekvivalentem nefelinického syenitu s obdobným chemickým i mineralogickým složením. Ve znělcích se vyskytují převážně minerály charakteristické vysokým obsahem alkálií, tj. nefelin ((Na,K)AlSiO<sub>4</sub>), skupina sodalitu (sodalit 3NaAlSiO<sub>4</sub>.NaCl), nosean (3NaAlSiO<sub>4</sub>.Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), hauyn (3NaAlSiO<sub>4</sub>.CaSO<sub>4</sub>), alkalické pyroxeny (hlavně egirin) a někdy i leucit (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) a dále malé množství apatitu a titanitu. V České republice je největší využívané ložisko v oblasti Želenický vrch u Bíliny.

Znělec z této oblasti je zelenavě šedá hornina mírně matného lesku, která neobsahuje prakticky žádný křemen. [1,12,13]

Tabulka 8: Chemické složení znělce Želenice

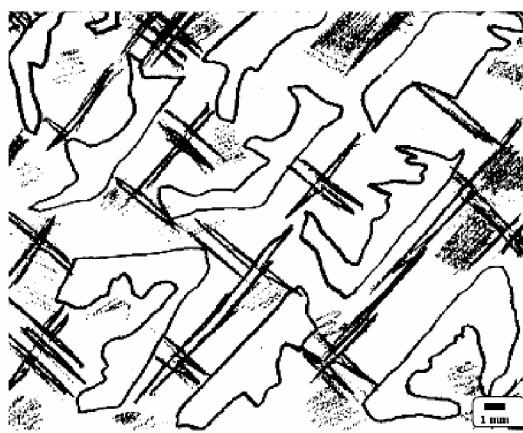
Znělec	Obsah složky (hmotnostní %)							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Želenice	52 - 55	20,5 - 23	1,5 - 2	0,3	0,8	0,2	3,5 - 5	10 - 10,5

Vhodné nefelinické fonolity a fonolity se v keramickém průmyslu užívají při výrobě dlaždic a jiné stavební keramiky, zejména pak keramiky kameninového typu. Přidání fonolitů snižuje vitrifikaci, čímž lze ušetřit náklady na energii.

### 4.2.3 Pegmatit

Pegmatit je hrubozrnná magmatická hornina a obsahuje velké krystaly křemene a živců, případně slíd. Patří k malému množství magmatických hornin, které obsahují živce značně čisté a hrubozrnné, takže je lze ekonomicky výhodně získávat ve velkém množství. Pegmatity jsou také jedním z nejbohatších nalezišť minerálů a drahokamových odrůd (turmalín, apatit, topaz, odrůdy křemene atd.). Pegmatity mají obvykle tvar žil, čoček nebo nepravidelných těles, jejichž mocnost a délka bývají běžně několik decimetrů až metrů. Jejich nejčastější výskyt je ve vnějších částech některých batolit granitoidů. Pegmatity jsou většinou poměrně chudé na minerály obsahující oxidy železa a jsou tak hrubozrnné, že čisté živce o velikosti krystalů v centimetrech až decimetrech se na mnoha nalezištích třídí ručně. Tyto živce však obvykle obsahují značnou příměs křemene, který je živcem prorůstán ve formě písmenkového neboli grafického prorůstání.[13]

Obrázek 11: Grafické prorůstání křemene živcem [11]





V pegmatitech se dále vyskytují další průmyslově významné minerály jako muskovit, minerály lithia, beryl, columbit a tantalit. Běžným minerálem žulových pegmatitů je biotit. Pegmatity lze dále dělit podle přítomnosti živců na ortoklasové pegmatity, mikroklinové pegmatity (zejména s pertickým mikroklinem), albito-mikroklinové pegmatity apod. Čím je kyselější charakter pegmatitu, tj. čím jsou poměry K/Na, K/Rb a Na/Ca vyšší, tím mají živce v něm obsažené příznivější složení z hlediska užití v keramickém a sklářském průmyslu.[13]

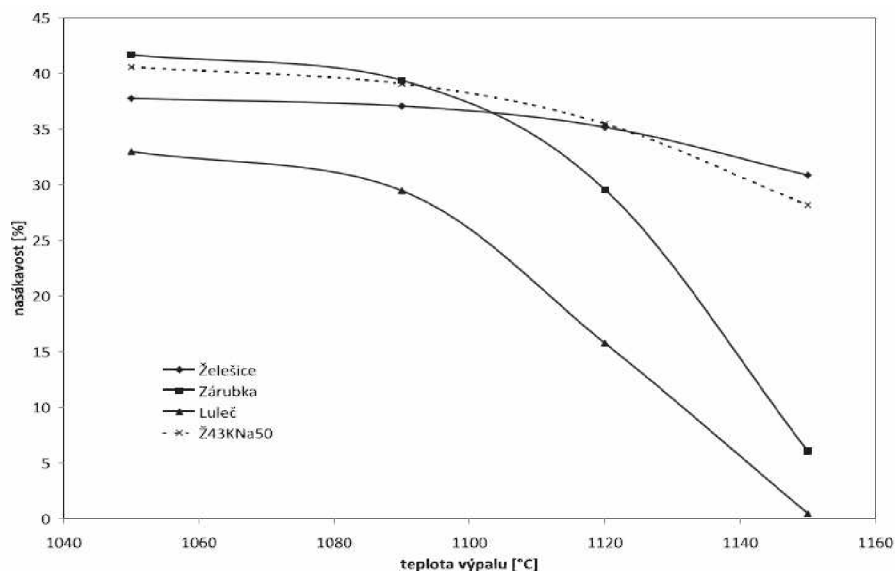
#### 4.2.4 Lomové odprašky

Další možnou náhradou živců v keramickém průmyslu mohou být jemné kamenné odprašky vzniklé při procesu zdobňování. Během tohoto procesu jsou jemné částice kameniva odsávány a zachycovány ve filtrech. Následně se ukládají na skládku v lomu nebo jsou přimíchávány do jemných frakcí kameniva. Kamenné odprašky se omezeně využívají i jako jemná frakce v betonářské technologii (např. pro vodotěsný beton). V keramickém průmyslu se mohou výjimečně použít i jako ostřívo místo křemičitých písků. Toto použití kamenných odprašků není v keramickém průmyslu příliš rozšířené. Jako taviva do keramického průmyslu se téměř ve všech případech používá žulových nebo mramorových odprašků s lokálními jíly nebo jinými odpady. Posouzení slinovací aktivity kamenných odprašků bylo provedeno na fakultě stavební VUT Brno. V tomto pokusu byly porovnávány vzorky vniklé drcením amfibolického kameniva, žulového kameniva a kameniva z moravské droby. Jako referenční vzorek byl použit živec Ž43KNa50 (dle ČSN 72 1370), který se standardně používá jako tavivo v keramickém průmyslu. Na základě chemické rozboru vzorků bylo potvrzeno porovnatelné množství alkálií  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{K}_2\text{O}$ . Slinovací aktivita kromě obsahu alkálií závisí na jemnosti mletí. Všechny tři vzorky i bez dodatečného množství měli jemnost namletí blízkou parametrům živce Ž43KNa50. Zkušební vzorky byly vyrobeny suchým lisováním v kovové formě tlakem 20 MPa. Sušení proběhlo v sušárně na teplotu 110 °C a výpal probíhal v elektrické peci za teploty 1 050 °C, 1 090 °C, 1 120 °C a 1 150 °C rychlovypalem. Vlastnosti vypálených střepeň byly zkoušeny podle norem řady ČSN En ISO 10545 – délkové změny pálením, pevnost v ohybu, nasákavost, objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost a zdánlivá hustota.[9]

Na základě výsledků bylo prokázáno, že posuzované kamenné odprašky mají dostatečnou slinovací aktivitu pro použití v keramickém průmyslu. S rostoucí teplotou výpalu klesala ve všech případech nasákavost, zdánlivá pórovitost a rostla objemová hmotnost střepeň. Z toho vyplývá, že počet otevřených pórů klesá, ale současně se zvětšuje podíl uzavřené pórovitosti, o čemž svědčí pokles hodnoty zdánlivé pórovitosti. To je typické

pro nejméně intenzivnější tavivo, kterým se v tomto případě projevíly odprašky z moravské droby, které při všech vypalovacích teplotách dávaly střep s nejnižší pórovitostí. Po překročení teploty 1100 °C velmi dobře slinovaly i žulové odprašky. Nejnižší slinovací aktivitu projevíly amfibolické odprašky, které byly na úrovni referenčního vzorku. U těchto dvou vzorků se při daných vypalovacích teplotách pokles pórovitost střepu se zvyšující se teplotou jevil jako velmi nízký. Typickým znakem nízké slinovací aktivity amfibolických odprašek a použitého živce je téměř konstantní hodnota zdánlivé hustoty, která svědčí o tom, že nedochází ke vzniku uzavřené pórovitosti. [9]

Obrázek 12: Porovnání nasákavosti vzorků z lomu Želešice (amfibolické odprašky), z lomu Zárubka (žulové odprašky), z lomu Luleč (odprašky z moravské droby) a referenčního vzorku z živce Ž43KNa50. [9]



Všechny tři zkoušené vzorky také vykazovaly vyšší pevnosti v tahu než referenční vzorek. Výpal keramické střepu dále doprovází smrštění. Nejmenší smrštění vykázal referenční vzorek ze živce, který také vykázal nejmenší slinovací aktivitu.

Díky výhodnému chemickému složení s vysokým obsahem alkalických oxidů a dobré granulometrii je možné lomové odprašky s vysokým obsahem živcové složky označit za velmi účinné keramické tavivo, které lze použít i při teplotách nižších než 1150 °C, při nichž je slinovací aktivita referenčního živcového vzorku velmi nízká. Nevýhodou využití lomových odprašek je vysoký obsah oxidů železa, který může způsobit zbarvování vzorků, takže nemohou být použity pro výrobu bělostřepé keramiky. [9]

## 4.3 Kostní popel

Kostní popel je jedním z alternativních taviv používaných v keramickém průmyslu. Získává se kalcinací kostí přežvýkavců (nejčastěji hovězího skotu). Kosti se nejprve odtučňují. Tento proces probíhá pod tlakem působící vodní páry. Následně se kosti pálí při teplotě 800 - 900 °C a melou na jemnou moučku. Jemnost pomletí musí být pro kostní popel taková, aby zbytek na síti velikosti ok 0,6 mm byl maximálně 0,6 % a na síti 1 mm byl 0 %. Složení kalcinované kostní moučky používané pro keramický a sklářský průmysl je: CaO 55,5 %, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 41 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> maximálně 1,6 %, spalitelné látky maximálně do 1,2 % a obsah vlhkosti maximálně 2 %.[1,13]

Z chemického složení je pro keramickou výrobu kostní popel zajímavý svým obsahem hydroxylapatitu – 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·(CaOH<sub>2</sub>), kterého obsahuje 85 %, a karbonátoapatitem - Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·CaCO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. Přítomnost hydroxylapatitu se využívá při výrobě kostního porcelánu. Výroba anglického kostního porcelánu zabírá velkou část využitelnosti kostního popelu v keramickém průmyslu. Kostní popel se také využívá jako kalivo do opálového skla. Přidává se z důvodu obsahu P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a to v množství 1 až 3 %. Dá se také použít jako kalivo při výrobě glazur a nebo jako modifikátor povrchu. Dále se kostního popelu využívá jako hnojiva v zemědělství. Místo kostního popela může směs obsahovat fosforečnan vápenatý - Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, apatit - 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·Ca(F,Cl) a nebo další fosforečnany.[1,13]

### 4.3.1 Kostní porcelán

V zahraničí, zejména v Anglii, se vyrábí tzv. kostní porcelán. Vyrábí se z hmoty, do které se přidává 20 až 60 % kostního popelu. V kostním porcelánu může oxid fosforečný zastupovat oxid křemičitý, takže pro přípravu čerstvé hmoty, která má složení 20 až 30 % plaveného kaolinu, 27 až 48 % kostní kalcinované moučky, 20 až 32 % živců, je jen 3 až 5 % křemene. Během výpalu kostního porcelánu při teplotách přesahujících 1 000 °C vzniká Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Z toho vyplývá, že poměrně velká část vápníku se uvolňuje z fosfátové vazby za současného vzniku anortitu – CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Trikalcium fosfát prodělává fázovou přeměnu při teplotě 1 350 °C, ale ta nemá žádný technický význam. V kostním porcelánu se dále vyskytuje β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Kostní porcelán představuje fázový systém CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, v němž během výpalu vykristalizují dvě hlavní krystalické fáze, a to trikalciumfosfát a anortit. Vedle nich se také ale vždy vyskytuje skelná amorfní fáze, v níž převládají oxidy SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Běžná teplota výpalu kostního porcelánu se pohybuje mezi 1 250 až 1 300 °C. Poté se většinou glazují nízkotavitelnou olovnatou glazurou, která se vypaluje při 1 100

až 1 150 °C. Průměrné surovinové složení anglického kostního porcelánu může vypadat takto: plastický jíl a kaolin – 20 až 30 %, kostní popel - 27 až 48 %, pegmatit – 20 až 32 %. Pro toto surovinové složení se racionální složení pohybuje přibližně u těchto hodnot: jílovina – 45 %, kostní popel – 40 %, křemen – 10 %, živec – 5 %. Vypálený střep má mineralogické složení asi 40 % fosforečnanu vápenatého, 40 % skelné fáze a 20 % anortitu. Kostní popel také zvyšuje stupeň průsvitnosti porcelánu a jeho bělost, což je značná výhoda zvláště při výrobě okrasného porcelánu. [1,13,16]

Tabulka 9: Příklad chemického složení anglického kostního porcelánu [1]

Kostní porcelán	Obsah složky (hm. %)							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O
	32,34	17,44	0,19	25,61	0,5	1,48	21,19	1,35

## 5 Experimentální část

V experimentální části byly porovnávány vzorky, na jejichž výrobu byly použity různé druhy taviv o rozdílném dávkování. Zkoumány a vyhodnocovány byly vlastnosti vypáleného keramického střepu.

### 5.1 Prováděné zkoušky

Vlastnosti vypálených vzorků byly zkoušeny podle norem řady ČSN EN ISO 10 545:

- délkové změny pálením DP
- nasákavost
- objemová hmotnost
- zdánlivá pórovitost

### 5.2 Charakteristika použitých surovin

#### 5.2.1 Jíl BVP

Jíly jsou sedimenty vznikající zvětráváním hornin bohatých na živce. Vznikají hydrotermálním rozkladem a přemístěním rozrušených hornin a následnou sedimentací složek. Jíly uvažujeme jako sedimentární rozrušené horniny s obsahem jíloviny více než 50 %. Jíl BVP je žáruvzdorný kaolinitický jíl.

#### 5.2.2 Plavený kaolin

Kaolin je speciální druhem jílovinové zeminy s vysokým obsahem minerálu kaolinitu. V keramické průmyslu se většinou používá kaolin plavený, což je frakce surového kaolinitu pod 20  $\mu\text{m}$ , která se získává plavením. Obsah kaolinitu se zde pohybuje okolo 80 %. Pro keramiku jsou nejdůležitější vlastnosti kaolinitu bílá barva po výpalu (plavením se odstraňují barvicí látky – oxidy železa, pyrit), vysoká žáruvzdornost, dobrá ztekutitelnost apod. [12]

#### 5.2.3 Živce Ž43KNa50 a Ž75K13

Jedná se o různé druhy živců označovaných dle normy ČSN 72 1370. Živec s označením Ž75K13 je draselný živec, v němž je pouze minimální obsah sodného živce. Živec s označením Ž43KNa50 je sodnodraselný živec, který se používá běžně jako tavivo.

## 5.2.4 Kostní popel

Kostní popel je jedním z alternativních taviv používaných v keramickém průmyslu. Získává se kalcinací kostí přežvýkavců (nejčastěji hovězího skotu). Složení kalcinované kostní moučky používané pro keramický a sklářský průmysl je: CaO 55,5 % , P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 41 % , Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> maximálně 1,6 % , spalitelné látky maximálně do 1,2 % a obsah vlhkosti maximálně 2 %.

## 5.2.5 Lomové odprašky z moravské droby a žuly

Lomové odprašky jsou další alternativou za klasická živcová taviva. Mineralogické složení odprašků z moravské droby a žuly si je velice podobné a je typické vysokým podílem živců, křemene, slíd a částečně i jílových minerálů. Z hlediska keramické technologie je důležité, že žulové odprašky obsahují kalcit (CaCO<sub>3</sub>), což se projeví v jejich chemickém složení a v obsahu CaO. [9]

## 5.3 Příprava vzorků

Všechny vzorky byly připravovány smícháním tří základních surovin: plaveného kaolinu, plastického jílu a taviva. Jako tavivo byly použity živce, lomové odprašky a kostní popel. Pro každý vzorek byl použit jiný druh taviva. Pro každé z výše zmíněných taviv bylo vytvořeno šest vzorků, z nichž do tří bylo přidáno 20 hm.% taviva a do zbylých tří 40 hm.% taviva. Celková navážka na vytvoření jednoho vzorku byla 400 g. Vzorky byly vytvářeny lisováním do forem o rozměrech 100 x 50 x 15 mm. Dále byly vzorky sušeny na teplotu 105 °C do konstantní hmotnosti a pak byly vypáleny na teplotu 1 200 °C v elektrické peci.

Tabulka 10: Surovinové složení vzorků

Označení vzorku	Surovinové složení	Označení vzorku	Surovinové složení
1.1	80 g jíl BVP + 80 g	1.4	80 g jíl BVP + 160 g
1.2	kostní popel + 240 g	1.5	kostní popel + 160 g
1.3	plavený kaolin	1.6	plavený kaolin
2.1	80 g jíl BVP + 80 g	2.4	80 g jíl BVP + 160 g
2.2	živce Ž43KNa50 + 240 g	2.5	živce Ž43KNa50 + 160 g
2.3	g plavený kaolin	2.6	g plavený kaolin
3.1	80 g jíl BVP + 80 g	3.4	80 g jíl BVP + 160 g
3.2	živce Ž75K13 + 240 g	3.5	živce Ž75K13 + 160 g
3.3	plavený kaolin	3.6	plavený kaolin
4.1	80 g jíl BVP + 80 g	4.4	80 g jíl BVP + 160 g
4.2	žulové odprašky + 240 g	4.5	žulové odprašky + 160 g
4.3	plavený kaolin	4.6	plavený kaolin
5.1	80 g jíl BVP + 80 g	5.4	80 g jíl BVP + 160 g
5.2	odprašky z moravské droby + 240 g	5.5	odprašky z moravské droby + 160 g
5.3	plavený	5.6	plavený

## 5.4 Postup měření

Po vytvoření byly vzorky zváženy a následně uloženy do sušárny. Po vysušení do konstantní hmotnosti byly vzorky opět zváženy a byly změřeny jejich rozměry. Další měření hmotnosti a rozměrů vzorků bylo provedeno po výpalu. Na vypálených vzorcích byla dále zkoušena nasákavost vakuovým způsobem. Následně byly vzorky také zváženy hydrostatickým způsobem pro zjištění objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a zdánlivé hustoty. Na vzorcích byla rovněž zkoušena pevnost v ohybu na Michealisově přístroji.

### 5.4.1 Smrštění pálením

Smrštění pálením DP je délková změna, která je definována jako rozdíl délek označených na zkušebním vzorku po vysušení a po vypálení dělená délkou značky vysušeného vzorku násobený stem. Vypočítáme ho z celkové smrštění DC, což je rozdíl délek vzorku po výpalu a před sušením (po vytvoření) dělený základní délkou a násobený stem a ze smrštění sušením DS, což je délková změna vzorku po vysušení a před sušením dělená základní délkou a násobena stem. Délkové změny pálením se udávají v %.

$$DP = DC - DS[\%] \quad (3)$$

DP- smrštění pálením, DS- smrštění sušením, DC – celkové smrštění

### 5.4.2 Nasákavost vakuovým způsobem, objemová hmotnost a zdánlivá pórovitost

Vysušené a zvážené vzorky byly uloženy do vakuové nádoby, ze které byl odčerpán vzduch, tak, aby se vzájemně nedotýkaly. Následně se v nádobě dosáhne tlaku  $10 \pm 1$  kPa a ten se udržuje po dobu 30 minut. Dále se při udržování tohoto vakua napustí do vakuové komory voda tak, aby byly vzorky překryty o 5 cm. Poté se vakuum zruší a vzorky jsou ponechány 15 minut pod vodou. Po vyjmutí z vodního uložení se vzorky otřou navlhčenou vyždímanou utěrkou a jsou bezprostředně poté váženy hydrostatickým způsobem. [18]

*Nasákavost* je definována jako procentuální přírůstek hmotnosti po nasycení vodou oproti suchému stavu. Udává se v %.

$$NV = \frac{m_n - m_s}{m_s} \cdot 100[\%] \quad (4)$$

$m_n$  – hmotnost nasáklého vzorku [mm],  $m_s$  – hmotnost suchého vzorku [mm]

*Objemová hmotnost* udává hmotnost objemové jednotky suchého vzorku včetně otevřených a uzavřených pórů. Udává se v  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

$$OH = \frac{m_s}{m_n - m_{mv}} \cdot 1000 [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}] \quad (5)$$

$m_n$  – hmotnost nasáklého vzorku [mm],  $m_s$  – hmotnost suchého vzorku [mm],  $m_{mv}$  – hmotnost hydrostaticky váženého vzorku [mm]

*Zdánlivá pórovitost* se udává jako poměr objemu otevřených pórů vzorku k jeho celkovému objemu včetně pórů. Udává se v %.

$$PZ = \frac{m_n - m_s}{m_n - m_{mv}} \cdot 100 [\%] \quad (6)$$

$m_n$  – hmotnost nasáklého vzorku [mm],  $m_s$  – hmotnost suchého vzorku [mm],  $m_{mv}$  – hmotnost hydrostaticky váženého vzorku [mm]

## 5.5 Naměřené hodnoty

Tabulka 11: Vyhodnocení smrštění pálením, objemové hmotnosti, nasákavosti a zdánlivé pórovitosti

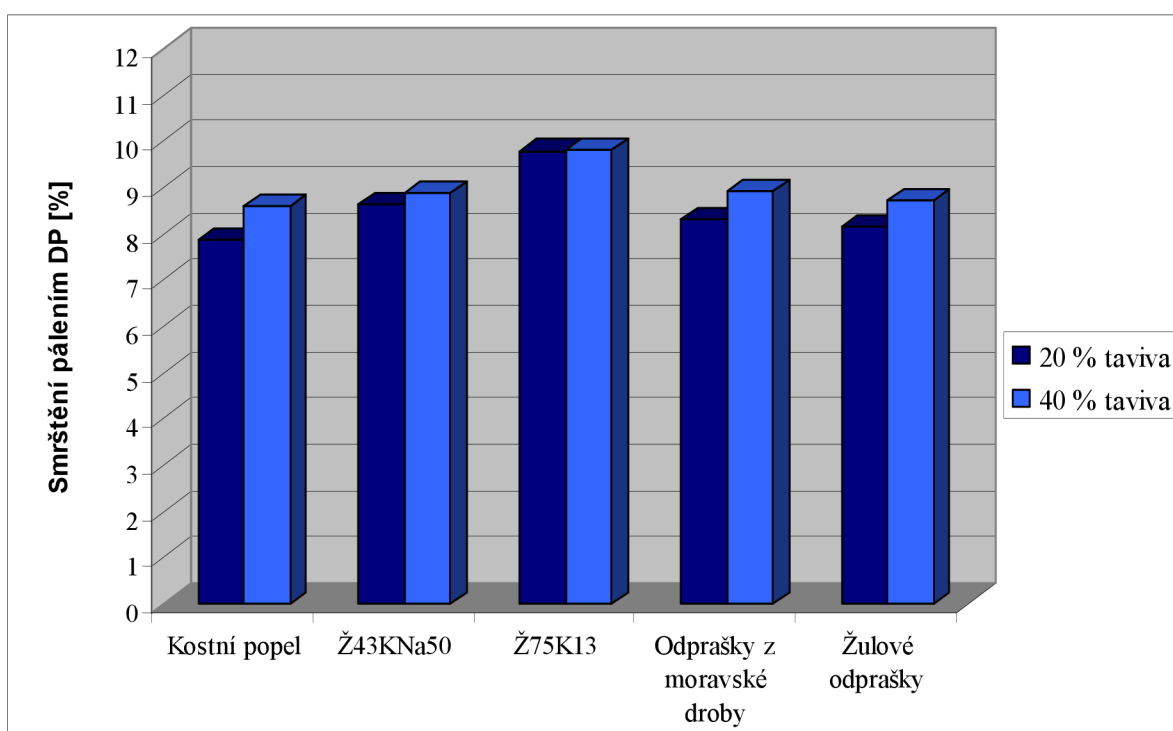
Vzorek	Množství taviva [%]	DP [%]	Objemová hmotnost [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	Nasákavost [%]	Zdánlivá pórovitost [%]
Kostní popel	20	-7,87	1824	8,5	18,7
	40	-8,60	1927	7,9	16,5
Ž43KNa50	20	-8,64	2105	9,1	19,2
	40	-8,88	2170	6,2	13,4
Ž75K13	20	-9,79	2167	4,7	10,2
	40	-9,81	2267	0,2	0,5
Odprašky z moravské droby	20	-8,32	2206	2,1	4,5
	40	-8,93	2310	0,1	0,2
Žulové odprašky	20	-8,15	1834	4,4	9,9
	40	-8,71	2036	0,6	1,2



### 5.5.1 Vyhodnocení smršťení pálením

Smršťení bylo vyhodnocováno z naměřených délkových hodnot po vysušení a po výpalu. Vypočtené hodnoty vlhkost a smršťení nám ukazuje tabulka 11 a graf číslo 1.

Graf 1: Vyhodnocení smršťení sušením



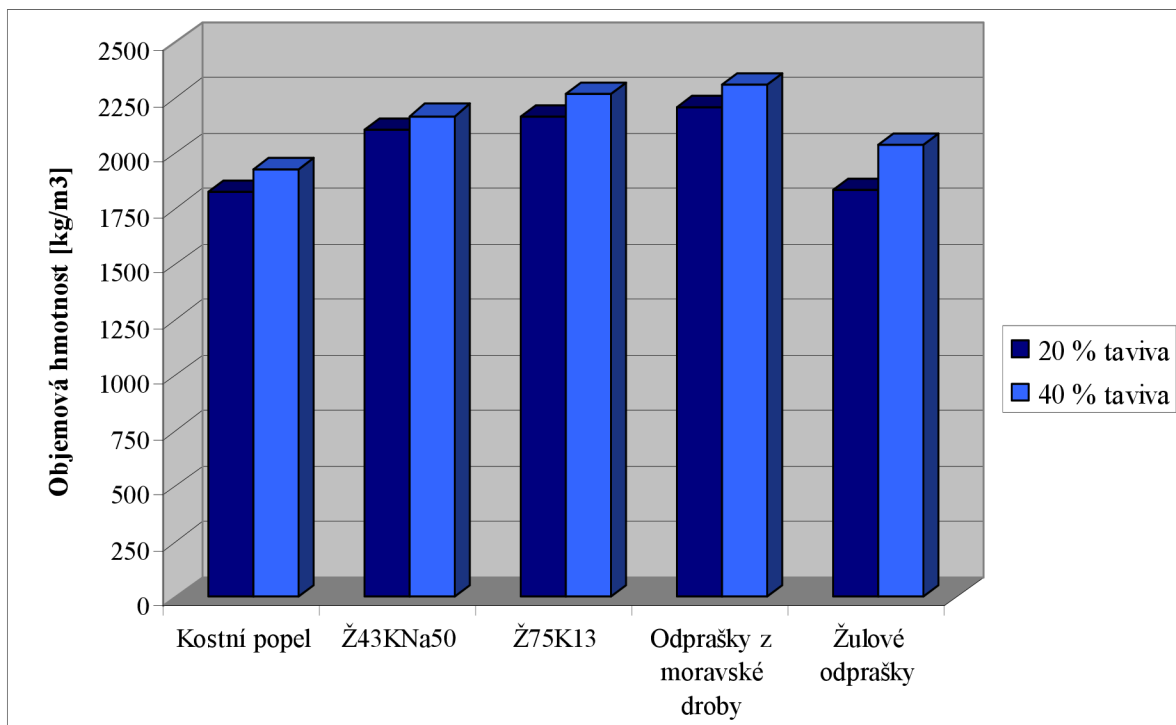
Smršťování vzorků při výpalu je jedním ze znaků slinovací aktivity. Čím je tavivo účinnější, tím dochází k většímu smršťení během výpalu. Při teplotě výpalu 1200 °C nebyl mezi smršťením pálením jednotlivých vzorků pozorován nijak velký rozdíl. Jediným vyčnívajícím vzorkem jelivec Ž75K13, jehož smršťení pálením se pohybovalo v hodnotách okolo 10 %. Všechny ostatní vzorky se pohybovaly v hodnotách mezi 8 až 9 %. Pro všechny typy taviv platilo, že při jejich větším procentuální zastoupení se zvětšovalo smršťení pálením. Toto zvětšení však není nijak extrémní. U všech vzorků se zvětšení pohybovalo mezi 0,5 až 1 %.

### 5.5.2 Vyhodnocení objemové hmotnosti, nasákavosti a zdánlivé pórovitosti

Hodnoty objemových hmotností, nasákavostí a zdánlivých pórovitostí jednotlivých vzorků byly vypočteny z hodnot získaných při vážení před a po vakuovém nasáknutí

a hydrostatickém vážení. Vypočtené hodnoty podle vzorců 4, 8 a 6 nám znázorňuje tabulka číslo 10 a grafy číslo 2, 3, a 4.

Graf 2: Vyhodnocení objemové hmotnosti

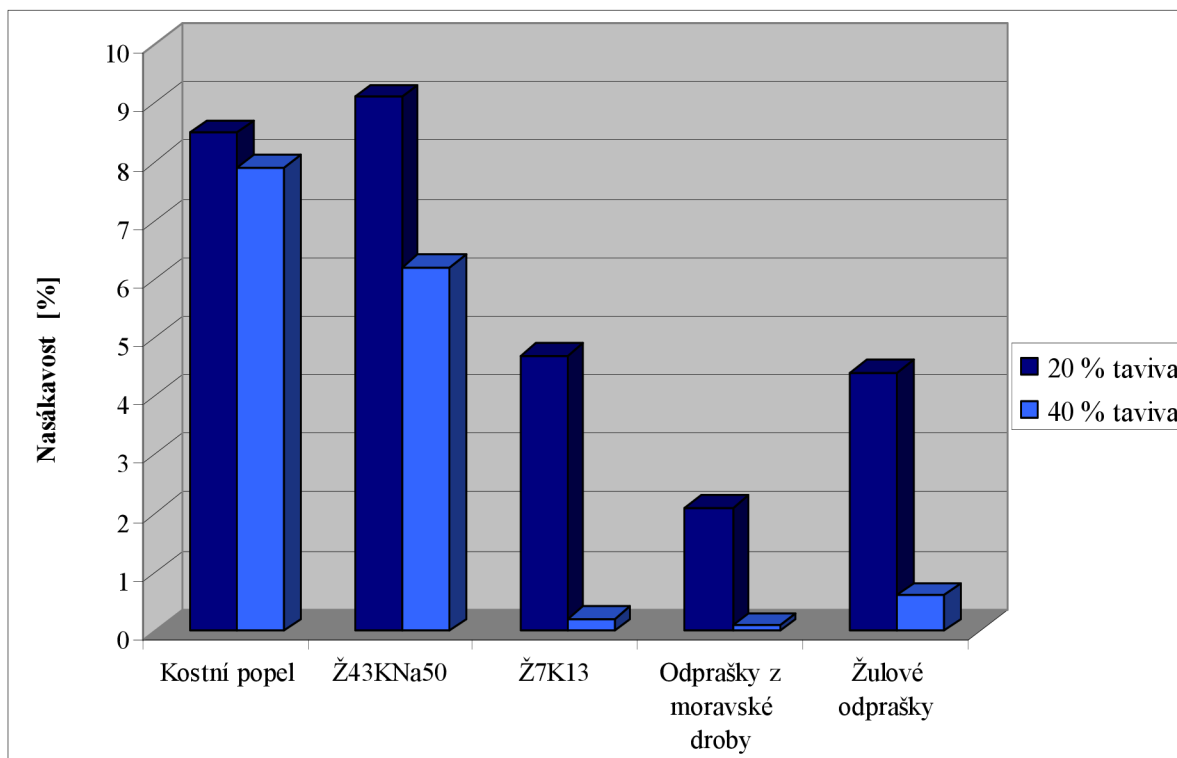


Po zpracování výsledků nejnižší objemovou hmotnost vykazovaly vzorky, v kterých byl jako tavivo použit kostní popel. To se dá vysvětlit tím, že kostní popel jako surovina má malou objemovou hmotnost a to se promítne do celkové objemové hmotnosti vzorku. Naopak největší objemovou hmotnost vykazovaly vzorky, na které se použily lomové odprašky z moravské droby, jejichž objemová hmotnost je podstatně vyšší než u kostního popelu. Obecně lze říci, že vyšší objemovou hmotnost vykazovaly vzorky s 40 % taviva a to díky tomu, že zvýšené množství taviva nám ovlivňuje množství taveniny při slinování. Více taveniny při slinování nám způsobí větší hutnost vzorku a tím pádem i vyšší objemovou hmotnost.

Jednou z vlastností, která je poměrně úzce spojena s hodnotami objemových hmotností je pevnost v ohybu. Výsledky pevnosti v ohybu zde nejsou uváděny, protože jejich vyhodnocení bylo pouze orientační, ale můžeme říci, že pevnost v ohybu se zvětšuje s narůstající objemovou hmotností a se zvyšujícím se obsahem taviva.

Nasákavost je jednou z nejdůležitějších vlastností sledovaných na vypáleném keramickém střepe. Co nejnižší nasákavost požadujeme hlavně pro slinuté obkladové prvky, které se budou používat ve vlhkém prostředí. Hodnoty nasákavostí jednotlivých vzorků jsou znázorněny v grafu 3.

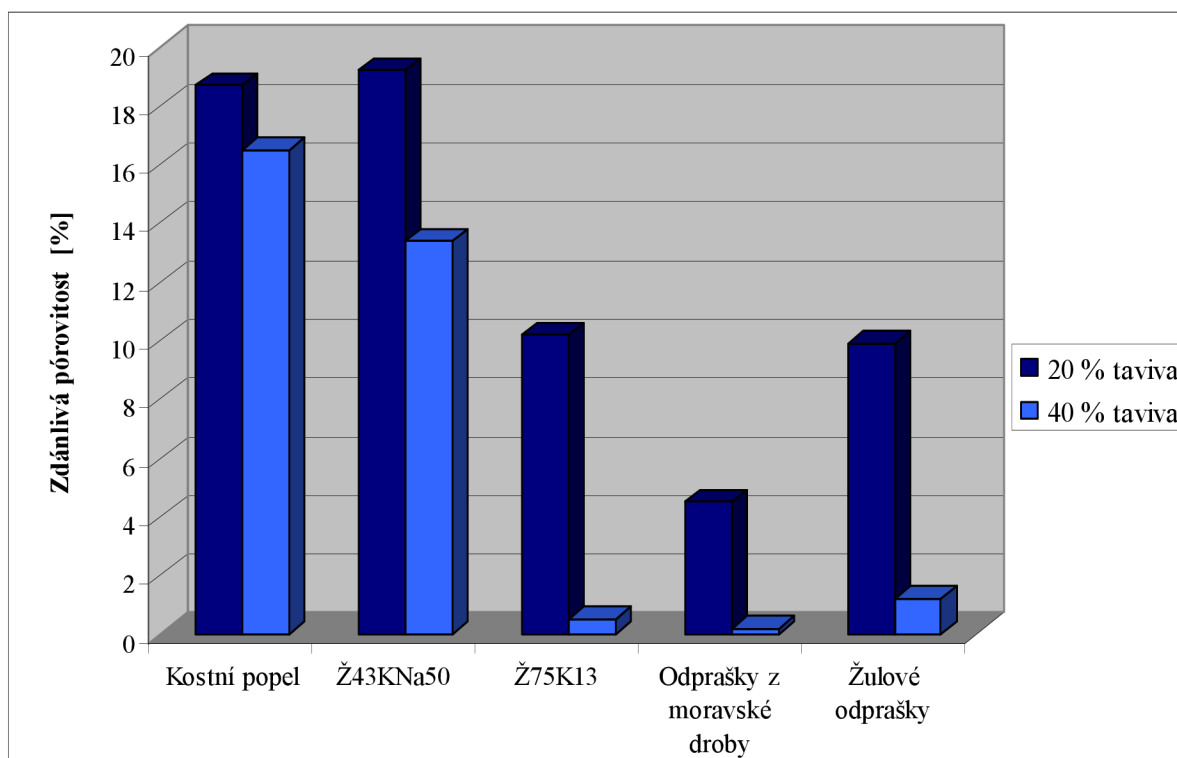
Graf 3: Nasákavost vzorků



Po vyhodnocení výsledků je patrné, že jako nejintenzivnější tavivo se jeví lomové odprašky z žuly a moravské droby a také živec draselný živec Ž75K13, jejichž nasákavost ve vzorcích se 40 % taviva se pohybovala v hodnotách menších než 1 %. Poměrně vysokou nasákavost vykazovaly vzorky z kostního popelu a sodnodraselného živce Ž43KNa50. Obecně lze však říci, že se zvyšujícím se obsahem taviva se nasákavost keramického střepe snižuje.

Nasákavost keramického střepe úzce souvisí s další sledovanou vlastností zdánlivou pórovitostí. Zdánlivá pórovitost se udává jako poměr objemu otevřených pórů vzorku k jeho celkovému objemu včetně pórů. Při porovnání grafů nasákavosti a zdánlivé pórovitosti je jasné, že tyto dvě vlastnosti spolu jsou na sobě velmi závislé. Jak je patrné z grafů 3 a 4, vzorky s malou zdánlivou pórovitostí mají i velmi malou nasákavost, zatímco vzorky s většími hodnotami zdánlivé pórovitosti mají vyšší hodnoty nasákavosti. Podle naměřených výsledků se závislost těchto dvou vlastností může označit téměř za lineární.

Graf 4: Zdánlivá pórovitost vzorků



Nejmenší zdánlivou pórovitost mají tedy stejně jako u nasákavosti vzorky, ve kterých se použil živec Ž75K13 a lomové odprašky z žuly a moravské droby. Stejně jako u nasákavosti vzorky se 40 % taviva vykazují ve všech případech menší hodnotu zdánlivé pórovitosti. Zvláště zajímavé jsou vzorky s přidavkem lomových odprašků, které vykazují zdánlivou pórovitost menší než 1 %. Největší zdánlivou pórovitost je možno pozorovat u vzorků s kostním popelem a sodnodraselným živcem Ž43KNa50, u kterých tyto hodnoty přesahují 15 %. Obecně lze říci, že stejně jako u nasákavosti, menší hodnoty zdánlivé pórovitosti vykazují vzorky s vyšším procentem taviva.

## 5.6 Diskuze výsledků

Po porovnání všech vypočtených hodnot u jednotlivých druhů vzorků jsem došel k závěru, že při teplotě výpalu 1200 °C se jako tavivo s nejlepší slinovací aktivitou jeví lomové odprašky z moravské droby, žulové odprašky a draselný živec Ž75K13. Zvláště u hodnot nasákavosti a zdánlivé pórovitosti, které jsou hlavními znaky slinovací aktivity, se tato taviva prokázala jako velice účinná. Jako nejméně vhodné tavivo se jeví kostní popel, ale jeho využití spočívá téměř pouze pro výrobu kostního porcelánu, který se vypaluje na vyšší

teploty a má specifické složení. Z výsledků je dále patrné, že všechny vzorky s vyšším obsahem taviva dosáhly vyššího stupně slinutí. Všechny vzorky s přídatkem 40 % taviva měly vyšší pevnost, menší zdánlivou pórovitost a menší nasákavost. Tyto výsledky tedy podporují obecně známý předpoklad, že pro kvalitnější a méně pórovitou keramiku (slinuté obkladové prvky, porcelán) se používá více taviva než pro keramiku méně kvalitní (pórovinové obkladové prvky).

## 6 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo popsat a porovnat slinovací aktivitu živců, které jsou nejběžněji používané tavivo v keramickém průmyslu, a jejich alternativ, jako jsou např. lomové odprašky a kostní popel. Toto porovnání bylo zpracováno z doposud zveřejněných poznatků o termickém chování jednotlivých druhů taviv.

Živce tvoří skupinu horninotvorných alumosilikátů draslíku, sodíku, vápníku a vzácně i barya. V keramickém průmyslu se převážně používají alkalické živce sodnodraselné nebo draselnosodné. Oba tyto typy se liší hlavně ve viskozitě taveniny, která z nich vzniká, a v teplotě výpalu. Vyšší viskozitu má draselný živec, který se nekongruentně taví nad teplotou 1 150 °C. Sodný živec se vyznačuje nižší viskozitou taveniny a nižší teplotou, při které tavenina vzniká. Tato teplota se pohybuje kolem 1 118 °C. Slinovací aktivita živců je také velmi závislá na jemnosti pomletí používaných živců. Vzhledem k tomu, že hnací silou slinování je eliminace volného povrchu částic a ten roste s jejich snižující se velikostí, je zřejmé, že proces slinování bude akcelerován s klesající velikostí částic. Při laboratorním porovnání slinovací aktivity běžně používaných sodnodraselných a draselnosodných živců bylo zjištěno, že ze všech zkoušených vzorků má nejnižší optimální teplotu výpalu, největší objemovou hmotnost, nejvyšší pevnost a nejnižší nasákavost sodnodraselný živec Ž64NaK60. Těchto hodnot dosáhl při teplotě 1170 °C. Draselnosodný živec Ž81KNa40 potřeboval pro dosažení stejných vlastností teplotu o 50 °C vyšší. Jako tavivo se dále může použít i vápenatých živců, které se však vyskytují pouze ve směsných živcích se sodným živcem. Vápenaté živce, které se vyznačují vysokým obsahem vápníku, nejsou jako tavivo příliš vhodné, protože se taví při teplotách vyšších než 1500 °C a obvykle bývají znečištěny minerály, které obsahují železo a titan. Můžeme je však s výhodou použít při výrobě některých druhů speciální keramiky.

Kvůli potřebné jemnosti mletí taviv, což je ekonomicky velice náročný proces, se jako tavivo začaly zkoušet odprašky z lomů, kde se těží horniny s vysokým obsahem alkálií. Výhodou těchto taviv je, že ve většině případů dostaneme surovinu a dostatečné jemnosti, takže odpadá proces dodatečného domílání, což je z ekonomického hlediska velice výhodné. Z porovnání slinovací aktivity lomových odprašek z běžně používanými živci jasně vyplývá, že lomové odprašky mohou být vhodnou náhradou živců. Při porovnání živce Ž43KNa50 s odprašky z žuly a moravské droby bylo zjištěno, že při teplotě 1150 °C vzorky s lomovými odprašky vykazovaly vysoký stupeň slinutí, s čímž souvisí nízká nasákavost, která se pohybovala v hodnotách blízkých se nule, vysoká objemová hmotnost a vysoká pevnost.

Na rozdíl od nich referenční živec Ž43KNa50 vykazoval při teplotě 1150 °C pouze velmi nízkou slinovací aktivitu.

Dalším v této práci zkoumaným tavivem byl kostní popel. Jedná se o surovinu získávanou kalcinací kostí přežvýkavců. Z chemického složení je pro keramickou výrobu kostní popel zajímavý svým obsahem hydroxylapatitu, jehož přítomnosti se využívá při výrobě kostního porcelánu. Kromě toho však kostní popel v keramickém průmyslu nenachází rozsáhlejšího využití. Při laboratorním testování vzorků vyrobených z kostní popelu nebyla pozorována příliš vysoká slinovací aktivita. Vzorky při výpalu na 1200 °C měli poměrně vysokou nasákavost, jejíž hodnota se pohybovala okolo 15 %.

V praktické části mé bakalářské práce byly porovnávány vzorky, na jejichž výrobu bylo použito různých druhů taviv o různém procentuálním obsahu. Byly použity dva typy běžně používaných živců, lomové odprašky z žuly a moravské droby a kostní popel. Hlavním cílem praktické části bylo ověřit vliv množství taviva na slinutí keramické střepu. Vyhodnocení praktické části potvrzuje výše uvedené závěry. Oba typy lomových odprašek prokázaly vysokou slinovací aktivitu v porovnání se běžně užívanými živci. Při teplotě výpalu 1200 °C měly vzorky nasákavost a zdánlivou pórovitost nižší než 5%, zatímco živec Ž43KNa50 vykazoval hodnoty blízké se 10 %. Vyhodnocení nám také potvrdilo obecně známý předpoklad, že přítomnost vyššího procenta taviva v surovinové směsi má pozitivní vliv na stupeň slinutí keramického střepu, protože se zvyšujícím se procentem taviva ve střepu se zvyšovaly hodnoty objemové hmotnosti, nasákavosti a zdánlivé pórovitosti.

# Literatura

- [1] HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDÖRFER. *Technologie keramiky*. 2.vyd., V Silikátovém svazu 1. Praha: Silikátový svaz, 2008, 387 s., [9] s. barev. obr. příl. ISBN 978-80-86821-48-1.
- [2] HANYKÝŘ, Vladimír. Tavení živců a jejich slinovací aktivita. *SILIKA: Časopis pro silikátový průmysl*. 2008, roč. 18, 5 - 6.
- [3] LACH, Vladimír. *Keramika*. 3. vyd. Brno: Nakladatelství VUT Brno, 1992, 172 s. ISBN 80-214-0332-2.
- [4] VALENTA, Ladislav. *Keramická příručka*. 2., V Silikátovém svazu 1., dopl. a upr. vyd. Praha: Silikátový svaz, 2007, 417 s. ISBN 978-80-86821-46-7.
- [5] PRŮDEK, Miloš. *Slinování pokročilých keramických materiálů*. Diplomová práce. [online] Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2011. Vedoucí práce Karel Maca. [cit. 2012-03-25]. Dostupné z: [http://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=41958](http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=41958).
- [6] MACA, Karel. *Slinování pokročilých keramických materiálů: Sintering of advanced ceramic materials : teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení v oboru Materiálové vědy a inženýrství*. Brno: VUTIUM, 2010, 26 s. ISBN 978-80-214-4099-9.
- [7] VIJAY, Gupta. *Technology: Advance Ceramics*. [online] Kanpur, India: Indina Institute of Technology Kanpur, 2000. [cit. 2012-04-22]. Dostupné z: [http://www.iitk.ac.in/infocell/Archive/dirjuly3/techno\\_ceramics.html](http://www.iitk.ac.in/infocell/Archive/dirjuly3/techno_ceramics.html)
- [8] KREJČOVÁ, Helena. *Vliv mineralizátorů na šířku intervalu slinování a fázové transformace v soustavě  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$* . Diplomová práce. [online] Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2008. Vedoucí práce Petr Ptáček. [cit. 2012-02-12]. Dostupné z: [http://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=4823](http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=4823)
- [9] SOKOLÁŘ, Radomír. Posouzení lomových odprašků jako taviva pro keramickou technologii. *STAVEBNÍ OBZOR* [online]. 2011, 9/2011 [cit. 2012-04-19]. Dostupné z: [http://www.stavebniobzor.cz/wp-content/uploads/2011/11/sokolar\\_so\\_9\\_2011.pdf](http://www.stavebniobzor.cz/wp-content/uploads/2011/11/sokolar_so_9_2011.pdf)
- [10] PYTLÍK, Petr a Radomír SOKOLÁŘ. *Stavební keramika: Technologie, vlastnosti a využití*. Brno: CERM, 2002, 287 s. ISBN 80-720-4234-3.
- [11] Poznávání hornin: Pegmatit. *Petrografie* [online]. 2004 [cit. 2012-05-19]. Dostupné z: <http://petrol.sci.muni.cz/poznavanihornin/magmatity/pegmatit.htm>
- [12] SOKOLÁŘ, Radomír. *Keramika* [Skripta]. Brno, 2006, 176 s. [cit. 2012-03-14].
- [13] KONTA, Jiří. *Keramické a sklářské suroviny*. 1.vyd., Praha: Univerzita Karlova v Praze, 1982, 364 s.



- [14] KRACEK, F.C. a K. J. NEUVONEN. Thermochemistry of plagioclase and alkali feldspars. In: *Yale University: The Department of Geology & Geophysics* [online]. © 2012 [cit. 2012-03-19]. Dostupné z: <http://earth.geology.yale.edu/~ajs/1952A/293.pdf>
- [15] BUDNIKOV, Petr Petrovič a kol. *Techologie keramiky a žáruvzdornéh zboží*. 1.vyd., Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1960, 597 s.
- [16] WEISS, Gustav. *Keramika umění z hlíny: Kulturní dějiny a keramické techniky*. 1. vyd. Praha: Grada Publishing, a.s., 2007. 255 s. ISBN 978-80-1954-2.
- [17] Sodnovápenaté živce (plagioklasy). *E-museum*. [online]. © 2002 [cit. 2012-03-22]. Dostupné z:  
[http://www.museum.mineral.cz/mineraly/ucebnice/system\\_min/s\\_49612.php](http://www.museum.mineral.cz/mineraly/ucebnice/system_min/s_49612.php)
- [18] SOKOLÁŘ, Radomír a Lenka SMETANOVÁ. *Keramika – laboratoře*. [Skripta]. Brno, 2006, 120 s. [2012-05-01].

# Seznam obrázků

Obrázek 1: Idealizovaný model pro tři fáze slinování .....	12
Obrázek 2: Grafické znázornění slinovacích fází v závislosti na teplotě včetně nulté fáze .....	13
Obrázek 3: Rozdělení slinovacích cyklů .....	14
Obrázek 4: Model slinování dvou kulovitých částic bez přítomnosti kapalné fáze.....	15
Obrázek 5: Model působení taveniny při slinování .....	17
Obrázek 6: Rovnovážný fázový diagram živec draselný $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ – živec sodný $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ .....	24
Obrázek 7: Závislost objemové hmotnosti a pevnosti v ohybu na teplotě výpalu.....	25
Obrázek 8: Závislost nasákavosti a zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu .....	25
Obrázek 9: Rovnovážný fázový diagram složek sodný – vápenatý - draselný živec .....	27
Obrázek 10: Fázový diagram systému $\text{NaAlSi}_4\text{O}_4$ (nefelin, carnegieit) - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albit) .....	29
Obrázek 11: Grafické prorůstání křemene živcem .....	31
Obrázek 12: Porovnání nasákavosti vzorků z lomu Želešice (amfibolické odprašky), z lomu Záruka (žulové odprašky), z lomu Luleč (odprašky z moravské droby) a referenčního vzorku z živce Ž43KNa50. ....	33

# Seznam tabulek

Tabulka 1: Rovnovážné teploty tání živců .....	21
Tabulka 2: Teoretické chemické složení živců .....	21
Tabulka 3: Některé vlastnosti živců .....	21
Tabulka 4: Základní chemické složení vzorků .....	24
Tabulka 5: Vypočtené racionální složení vzorků .....	24
Tabulka 6: Rozdělení vápenatých živců .....	28
Tabulka 7: Složení některých nefelinických syenitů v oblasti bývalého SSSR .....	30
Tabulka 8: Chemické složení žnělce Želenice .....	31
Tabulka 9: Příklad chemického složení anglického kostního porcelánu .....	35
Tabulka 10: Surovinové složení vzorků .....	37
Tabulka 11: Vyhodnocení smrštění pálením, objemové hmotnosti, nasákavosti a zdánlivé pórovitosti .....	39

# Seznam grafů

Graf 1: Vyhodnocení smrštění sušením.....	40
Graf 2: Vyhodnocení objemové hmotnosti.....	41
Graf 3: Nasákavost vzorků .....	42
Graf 4: Zdánlivá pórovitost vzorků .....	43