



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

KOSTNÍ PORCELÁN NA BÁZI HLINITANOVÉHO CEMENTU

BONE PORCELAIN BASED ON CALCIUM ALUMINOUS CEMENT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

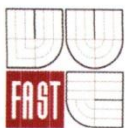
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

TOMÁŠ NĚMEC

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. RADOMÍR SOKOLÁŘ, Ph.D.

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student Tomáš Němec

Název Kostní porcelán na bázi hlinitanového cementu

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

Datum zadání bakalářské práce 30. 11. 2014

Datum odevzdání bakalářské práce 29. 5. 2015

V Brně dne 30. 11. 2014

V. z. Drochytka

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



[Signature]

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] Kurama, S.; Ozel, E. The influence of different CaO source in the production of anorthite ceramics. *Ceramics International*, Volume 35, Issue 2, March 2009, Pages 827-830.
- [4] Valenta, L. *Keramická příručka*. Vydavatelství technické literatury. Horní Maršov 1999.
- [5] Motyčka, L. *Výpočty v keramice*. Silikátová společnost České republiky. Praha, 1996.

Zásady pro vypracování (zadání, cíle práce, požadované výstupy)

Kostní porcelán je typ střepu, který se využívá především v umělecké sféře a vyrábí se za směsi kaolínu, kostního popele a živcového pegmatitu. Cílem bakalářské práce je posoudit vlastnosti kostního porcelánu s využitím hlinitanového cementu jako pojiva místo tradičně používaného plaveného kaolínu a definovat klady, resp. zápory uvedené substituce. V rámci teoretické části bakalářské práce proveďte podrobnou rešerši zabývající se problematikou technologie výroby kostního porcelánu a doposud publikovanými výsledky výzkumu v oblasti přípravy kostního porcelánu a využití hlinitanových cementů pro přípravu porcelánových střepů. Vypracujte také metodiku zkoušení porcelánových střepů. V rámci praktické části bakalářské práce porovnejte výsledné užité vlastnosti (pórovitost, pevnost) a mikrostrukturu (mineralogické složení, distribuce velikosti pórů) tradičního živcového porcelánu, kostního porcelánu a kostního porcelánu na bázi hlinitanového cementu.

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).
- 3.

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

Abstrakt

Cílem této bakalářské práce je posoudit vlastnosti kostního porcelánu s využitím hlinitanových cementů pro přípravu porcelánových stěpů. V rámci teoretické části bakalářské práce je popsána problematika technologie výroby kostního porcelánu a využití hlinitanových cementů. Dále je uvedena i metodika zkoušení porcelánových stěpů a popis tradičních živcových a kostních porcelánů. V části praktické jsou porovnány výsledné vlastnosti a mineralogické složení tradičního živcového porcelánu, kostního porcelánu a kostního porcelánu na bázi hlinitanových cementů.

Klíčová slova

Keramický stěp, kostní porcelán, živcový porcelán, hlinitanový cement

Abstract

The Main goal of this bachelor's thesis is to review qualities of bone china with using of aluminous cement for preparation of porcelain bodies. The theoretical part describes the issue of production of bone china and the use of aluminous cements. Besides that there are shown ways of examining porcelain bodies and description of traditional feldspar porcelain and bone china. In practical part of my thesis I compared final properties and mineralogical composition of the traditional feldspar porcelain, bone china and bone china based on aluminous cement.

Keywords

Ceramics body, bone china, feldspar porcelain, aluminous cement

Bibliografická citace VŠKP

Tomáš Němec *Kostní porcelán na bázi hlinitanového cementu*. Brno, 2015. 46 s., 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 bakalářskou práci zpracoval samostatně a uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne

.....
podpis autora
Tomáš Němec

Poděkování

Děkuji mému vedoucímu doc. Ing. Radomíru Sokolářovi, Ph. D. za cenné rady a připomínky, Ing. Lence Nevřivové, Ph. D. za ochotu při popisu zkušebních postupů a přístrojů a paní Bártové za pomoc při práci s lisem. Tato bakalářská práce byla zpracována s využitím infrastruktury Centra AdMaS.

Obsah

1	Úvod	9
2	Cíl práce.....	10
3	Porcelán	11
3.1	Měkký porcelán	11
3.1.1	Fritový porcelán.....	12
3.1.2	Živcový porcelán	12
3.1.3	Kostní porcelán.....	12
3.2	Tvrký porcelán	13
3.3	Technologie výroby	13
3.4	Výpal.....	14
3.5	Glazura.....	15
3.6	Vlastnosti kostního porcelánu.....	15
3.6.1	Glazura pro kostní porcelán.....	16
4	Hlinitanový cement	17
4.1	Složení hlinitanového cementu	17
4.2	Výroba hlinitanového cementu	18
4.3	Přehled vlastností hlinitanových cementů	18
4.4	Vliv hlinitanového cementu na keramický střep	18
4.4.1	Průběh hydratace	19
4.4.2	Příprava a vlastnosti vysušek	21
4.4.3	Minerální složení vypálených porcelánových těles.....	22
4.4.4	Vlastnosti porcelánového střepu.....	23
4.5	Vliv hlinitanového cementu na kostní porcelán	27
5	Metodika zkoušení porcelánových střepů	28
5.1	Stanovení množství ztekucovadla.....	28
5.2	Zkoušení po vysušení.....	29
5.2.1	Stanovení objemové hmotnosti	29
5.2.2	Stanovení pevnosti v tahu za ohybu	29
5.3	Zkoušení po výpalu.....	30
5.3.1	Stanovení nasákavosti, zdánlivé pórovitosti, zdánlivé hustoty a objemové hmotnosti	30
5.3.2	Stanovení pevnosti v tahu za ohybu	31
5.3.3	Rentgenová difrakční analýza	31
5.4	Měření délkové změny.....	32
6	Praktická část.....	33
6.1	Použité materiály	33

6.1.1	Kaolín Sedlec Ia.....	33
6.1.2	Křemičitý písek ST9	33
6.1.3	Kostní popel.....	34
6.1.4	Živec Ž 43 KNa 50	34
6.1.5	Hlinitanový cement Secar 71	34
6.1.6	Ztekucovadlo hexametafosforečnan sodný	34
6.2	Příprava vzorků.....	35
6.3	Sušení.....	36
6.3.1	Objemová hmotnost.....	36
6.3.2	Pevnost v tahu za ohybu	37
6.4	Výpal.....	37
6.4.1	Smrštění	37
6.4.2	Nasákavost, zdánlivá pórovitost, zdánlivá hustota a objemová hmotnost	38
6.4.3	Pevnost v tahu za ohybu	41
6.4.4	Vzhled.....	41
6.4.5	Mineralogické složení.....	42
6.5	Diskuze výsledků.....	43
7	Závěr.....	44
8	Seznam použité literatury	45

1 Úvod

Keramika, stejně jako sklo, maltoviny a smalty, spadá pod silikáty neboli anorganické nekovové látky s vysokým obsahem oxidů křemíku. Liší se však v technologii vytváření a v použitých surovinách. Postup výroby keramických střepeů spočívá hlavně ve vytvarování konečného tvaru výrobků za normální teploty a následným vypálením minerálních surovin bohatých na jílové minerály. Vysoká teplota výpalu převážně nad 900 °C má za následek zpevnění keramického střepeu s vlastnostmi odpovídajícím použitému materiálu. Tato teplota však nesmí přesáhnout teplotu tání, jak se tomu využívá například ve sklářství. Obecnými kladnými znaky keramiky jsou dobrá chemická odolnost, trvanlivost, žárovzdornost a tvrdost. Nicméně velkou nevýhodou výrobků je jejich křehkost zapříčiněná především z důvodu fyzikálního (druhem meziatomových vazeb) a z důvodu geometrického (druhem krystalické mřížky). [1]

Z hlediska technologie se keramika dělí na 2 skupiny:

- První označujeme jako hrubá keramika, kterou charakterizuje okem viditelný podíl hrubých částí v rozmezí 100 μm – 5 mm a většinou pórovitý střepe. Do této skupiny spadají cihlářské výrobky, kanalizační a chemická kameniva, žárovzdorné výrobky a zahradní keramika. [1]
- Oproti tomu jemná keramika obsahuje částice do 100 μm . Proto stavbu střepeu můžeme sledovat pouze s pomocí mikroskopu a střepe sám o sobě je slinutý s malou pórovitostí. Tuto skupinu dále dělíme na 3 podskupiny. Na keramiku silikátovou (obkládačky, dlaždice, zdravotní a nádobová kamenina, jemná keramika, dentální keramika, steatit a porcelán), na oxidovanou keramiku (slinuté oxidy, ferrity, ferroelektrika a kondenzátory) a na neoxidovanou keramiku (karbidy, boridy, nitridy, cermenty). [1]

Kostní porcelán spadá do skupiny jemné silikátové keramiky. Od jiných druhů porcelánů se odlišuje hlavně vysokým obsahem kostního popela, který zde má nejen využití jako tavivo, ale také zaručuje výslednému porcelánovému střepeu vysokou bělost.

2 Cíl práce

Cílem bakalářské práce je shrnout dosavadní znalosti a výsledky výzkumu zabývajícího se problematikou výroby kostního porcelánu na bázi hlinitanového cementu. Provést porovnání hlinitanového cementu jako tvůrce anortitové krystalické fáze s tradičně používaným kaolínem na bázi mullitu. Následně budou popsány také metodiky zkoušení porcelánových střepeň.

Dále budou vyhodnoceny zkoušky výsledných užitných vlastností a mikrostruktur rozdílných druhů porcelánů a to živcového, kostního a kostního na bázi hlinitanového cementu.

3 Porcelán

První zmínky o tzv. šedivém porcelánu se zelenou glazurou se dochovaly ze starověké Číny a popisují výrobu tohoto keramického materiálu již v letech 1300 před naším letopočtem. Do Evropy se dostává až o mnoho let později a dekorativní i spotřební porcelánové výrobky byly považovány za luxusní zboží. [2]

Charakteristickou vlastností porcelánu je bílá barva v tenké vrstvě transparentní, téměř nulová nasákavost a příznivé mechanické a chemické odolnosti, které zůstávají s časem neměnné. Střepy jsou slinuté a nepropouštějí vodu ani plyny. [2]

Z mineralogického hlediska se porcelány na bázi kaolínu a jílu po zakreslení do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ diagramu vždy nacházejí v mullitové oblasti. Proto za tradiční porcelán považujeme právě porcelán na bázi mullitu, který obsahuje 45 až 60 % živcové skelné fáze, 15 až 30 % mullitu ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) a 12 – 20 % křemene SiO_2 . [2]

Porcelán dělíme nejčastěji podle teploty výpalu na měkký (teplota výpalu pod $1300\text{ }^\circ\text{C}$) a tvrdý (teplota výpalu kolem $1400\text{ }^\circ\text{C}$) [2]

3.1 Měkký porcelán

Nižší potřebnou teplotu výpalu u měkkého porcelánu můžeme docílit přidáním taviv s nízkou teplotou tání nebo volbou složení živcových taviv a to draselných nebo směsných (například draselno-sodné). Také zvětšením obsahu živců ve směsi na 40 % má za následek snížení tavicí teploty, ale tím i snížení obsahu kaolínu. Aby se tento úbytek vykompenzoval, přidávají se do směsi vazné jíly. Ekonomicky výhodná nižší teplota výpalu má však úskalí ve snížené pevnosti výrobků a menší odolnosti vůči skokovým teplotním změnám. [2, 13]

Podle použitých materiálů můžeme dělit měkký porcelán do tří skupin: fritový, živcový a kostní. [2]

3.1.1 Fritový porcelán

Fritový porcelán se tradičně vyráběl ve Francii již před 18. stoletím. Základní stavební jednotkou této skupiny je skleněná frit, která se připravuje tavením sody, potaše a sádrovce s křemenným pískem. Tato roztavená směs se prudce ochladí ve vodě, čímž vznikne granulové sklo, které se poté pomele. Nasákavost porcelánového střepu vyrobeného z frity nepřesahuje 0,2 % a povrch se většinou upravuje transparentní glazurou. [2, 13]

3.1.2 Živcový porcelán

Živcový porcelán používá jako plastickou surovinu plavený kaolín s občasným přídavkem bentonitu. Tvorbu skelné fáze v surovinové směsi zajistí pegmatit (obsahující křemen a živec) a dolomit. Jako plnivo používáme oxid hlinitý Al_2O_3 . Výpal probíhá jednožárovým způsobem na teplotu 1160 až 1180 °C. Nasákavost takto vytvořených porcelánových střepů nepřesahuje 0,5 % a na povrch se nanáší bílá krycí glazura. [2, 13]

3.1.3 Kostní porcelán

Kostní porcelán se tradičně vyráběl v Anglii. Ve své surovinové směsi obsahuje 20 až 35 % plaveného kaolínu a jílu, 20 až 45 % živcového písku a 20 až 45 % kostního popela, který se získává kalcinací kostí přežvýkavců (především hovězího skotu). V kostním popelu je obsažen hydroxoapatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ a karbonatoapatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Místo kostního popela je možné použít i fosforečnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, apatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2$ nebo jiné fosforečnany. V důsledku užití vápenatých sloučenin se hlavní krystalickou fází stává anortit namísto mullitu. [2, 13]

Při výpalu dochází na teplotě 1000 °C k přeměně apatitu $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2$ na fosforečnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ za současného uvolňování oxidu vápenatého CaO, který dále reaguje s produkty vytvářejících se při rozkladu metakaolinitu. V tomto případě vzniká anortit $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Při teplotě 1200 °C s oxidem vápenatým reaguje taktéž křemen za vzniku anortitu. Ve výsledku vzniká eutektické tavivo, jenž zapříčiňuje snížení teploty výpalu na hodnotu 1200 až 1280 °C. Po výpalu obsahuje střep asi 40 % skelné fáze, 40 % fosforečnanu vápenatého a 20 % anortitu. [2, 13]

3.2 Tvrdý porcelán

Počátky výroby tvrdého porcelánu se datují do první poloviny 18. století v saské Míšni. Mezi nejvýraznější vlastnosti tohoto keramického střepu řadíme téměř dokonalou hutnost a skvělou nenasákavost a to ani pod tlakem. Mikrostruktura má jemně zrnitý charakter a střep se vyznačuje bílou barvou, velkou mechanickou pevností a odolností proti většině chemických látek i odolností proti náhlým teplotním změnám. [2, 13]

Tvrdý porcelán se obvykle dělí na užitkový, figurální a technický. U prvních dvou je kladen vysoký důraz i na bělost a dobrou transparentnost. [2]

Surovinové složení se pohybuje zpravidla kolem 50 % plaveného kaolínu, 25 % draselného živce a 25 % křemene. Teplota výpalu nepřesahuje hranici 1430 °C a hotový výpalek z mineralogického hlediska obsahuje 45 až 60 % živcové skelné fáze, 15 až 30 % mullitu $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ a 10 až 20 % křemene. [2]

Pro technický porcelán jsou základními kritérii jeho kvality mechanických, elektrických, tepelných a chemických vlastností. Proto se složení upravuje například náhradou plaveného kaolínu za speciální plavené kaolíny a bíle se vypalující jíly s vysokou pevností po vysušení. Draselné živce se zpravidla nahrazují intenzivnějšími tavivými (například živce s vyšším obsahem albitu). Tím je možné dosáhnout nižší teploty výpalu, výraznějšího slinutí s následným nárůstem pevnosti střepu a snížení pórovitosti. Jako ostřívo lze využít korund $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. [2]

Takto upravený tvrdý porcelán pro technické užití obsahuje z mineralogického hlediska 50 až 60 % skelné fáze, 5 až 10 % křemene, 15 až 20 % mullitu a 20 až 30 % korundu. [2]

3.3 Technologie výroby

Surovinové směsi se zhotovují v rozplavovači intenzivním mletím kaolínové suspenze s velmi jemně namletými neplastickými surovinami. [1]

Většina porcelánových výrobků se tvaruje z plastického těsta. U užitkového porcelánu (například hrnků a talířů) je to převážně točení rotačně symetrických těles s využitím sádrových

forem. K výrobě se často využívá i vakuových šnekových lisů, které současně homogenizují a odvodušňují surovinovou směs. Následné výlisky se při výrobě elektroporcelánů a izolátorů ještě navíc soustruží a frézují. [1]

Dalším způsobem tvarování dutých a plochých nebo geometricky nepravidelných tvarů je lití suspenze do sádrových forem. Aby suspenze dobře vyplnila formy, je nutno ji zhotovit přímým mletím ztekucené směsi v kulovém mlýně, nebo ztekutit přebytky plastového těsta z plastického způsobu výroby. [1]

Izostatické lisování je způsob, kdy se ploché výrobky lisují přímo z granulátu vytvořeného v rozprachové sušárně s vlhkostí 3 až 4 %. Výhodou tohoto typu lisování je ekonomicky příznivá absence sušení, poněvadž výlisek je ve stavu s podkritickou vlhkostí. [1]

3.4 Výpal

Porcelánové výrobky (především tenkostěnné) se pálí nadvakrát. Nejprve se provede přežah v oxidačním režimu při teplotě 900 až 950 °C. Výsledkem je porcelán označovaný jako biskvit, který vykazuje dostatečné pevnosti na to, aby se následně dala nanášet glazura. K vypálení přežahem nám slouží tunelové nízkoprofilové pece. Přežah však není nutný u všech výrobků. Zejména tlustostěnné výrobky, určené k výrobě elektrických izolátorů, již po vysušení mají dostatečnou pevnost pro nanášení glazury. [1,2]

Po nanesení glazury se provede takzvaný hladký výpal na konečnou teplotu pod 1300 °C, která zajistí střepu konečné vlastnosti. U měkkého porcelánu se po celou dobu vypaluje oxidačně. U tvrdého je výpal však komplikovanější. Do teploty 1000 až 1050 °C se výrobky pálí v přísně oxidační atmosféře, aby nedocházelo ve střepu k usazování uhlíku vylučovaného ze spalin. V intervalu 1050 až 1250 °C je nutno nastolit přísně redukční prostředí se spalovacím poměrem vzduchu $n = 0,7$ ($n = \text{skutečné množství} / \text{teoretické množství vzduchu potřebné ke spalování}$). Nad teplotu 1250 °C až do konečné teploty se zavede neutrální atmosféra. Pro hladký výpal obou typů porcelánu se využívají nejčastěji plynové tunelové pece. [1,2]

Pro vylepšení estetického vzhledu dekoračního nebo figurálního porcelánu se používají navíc dekorační výpaly, při kterých se přepálí povrchové dekorace. [2]

3.5 Glazura

Glazura, stejně jako engoby a dekory, se řadí mezi povrchové úpravy keramických výrobků. Glazury se skládají většinou ze suspenze kaolínu, živce, barevné hlínky a křídly, v některých případech obsahují i barevnou sklovinu podobného složení jako fritta pro smaltování. Skvělá přilnavost glazury k výrobku je zapříčiněná příbuzností materiálů. Díky tomuto složení nanášená vrstva pronikne do pórů střepe. Pokud však nedocílíme podobných teplotních roztažností, vzniká nebezpečí popraskání během chladnutí, nebo se „utajené“ napětí projeví po čase. [1]

Ve finální části výroby se většina porcelánových předmětů opatří povrchovou dekorací, zejména sítotiskem, nalepováním obtisků, linkování a ruční malbou. K tomu slouží již výše zmíněný dekorační výpal. Mezi nejčastější dekorační vrstvy patří keramická barva nanášená na glazuru a pálená při teplotách 600 – 850 °C. Naproti tomu vtavné dekorační vrstvy, jenž se částečně vnoří do glazury, se vypalují při teplotách 1200 – 1300 °C. Existují i podglazurové dekorace, které se nanášejí ještě pod glazurou a jsou páleny na teploty 1350 až 1430 °C. [1]

Hlavní kritéria podle kterých se hodnotí povrchové úpravy jsou:

- Fyzikální vlastnosti (viskozita, povrchové napětí během tavení, elektrický odpor)
- Mechanické vlastnosti (tvrdost, ohrusnost, pevnost v tahu za ohybu a v tlaku)
- Tepelné vlastnosti (teplotní roztažnost, teplota měknutí a transformace)
- Chemické vlastnosti (odolnost proti chemickým látkám)
- Vzhled (hladkost, drsnost, barevnost, lesklý nebo matný povrch) [1]

3.6 Vlastnosti kostního porcelánu

Kvůli zvyšujícím se životním standardům jsou kladeny i vyšší požadavky na porcelánové výrobky. Důraz je kladen nejen na vysokou pevnost, ale také na vzhled a estetickou povahu keramického střepe. Kostní porcelán tyto kritéria keramického materiálu splňuje díky své průsvitnosti, bělosti a vysoké pevnosti. Na druhou stranu kostní porcelán není vhodný k výrobě nádobí pro místa s velkým provozem, jakou jsou například hotely a restaurace. Výrobky jsou totiž náchylné na poškrábání kvůli glazurám bohatých na alkálie. [3]

Kostní porcelán také špatně snáší velké teplotní výkyvy. Strukturální analýzy odhalily ve vypáleném střepu kostního porcelánu obsah 30 % anortitu ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), 40 % β -trikalciumpfosfát ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) a 30 % skelné fáze. Teplotní roztažnost anortitu z 20 na 500 °C se pohybuje kolem hodnoty $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Teplotní roztažnost skelné fáze z 20 na 350 °C leží v intervalu $3 - 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a β -TCP $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pro změnu teploty z 50 na 400 °C. Proto β -TCP má negativní vliv na teplotní roztažnost. [3]

Dobrá transparentnost porcelánového střepu je zajištěna téměř shodným indexem lomu anortitu a skelné fáze. Pro anortit se udává hodnota 1,58 a pro skelnou fázi 1,5. [3]

Za účelem zlepšení vlastností se zkoumají nové porcelány, ve kterých by se po výpalu vyskytovaly především krystaly anortitu a vysoký podíl skelné fáze v mikrostruktuře. Capoglu navrhl nízko-hliněné průsvitné porcelány, které spočívaly na krystalické fázi anortitu a mullitu. Takto vytvořené výrobky dosahovaly vysokých pevností (až 135 MPa), ale výrobní náklady značně převyšovaly náklady pro výrobu kostního porcelánu a to hlavně díky potřebě předvýpalu materiálů na 1370 °C. [3]

3.6.1 Glazura pro kostní porcelán

Kostní porcelán je definován jako měkký porcelán, což znamená nižší teplotní oblast prvního výpalu (1220 – 1250 °C). Následně po nanesení glazury probíhá vypálení na nižší teplotu kolem 1050 °C za podmínky jiného vypalovacího cyklu. Proto je kostní porcelán přizpůsobený pouze pro nanášení nízko tavitelných glazur. Nevýhodou tohoto typu povrchového opatření je nízká povrchová tvrdost, která je pro užité nádoby nezbytná. [3]

Tvrdá glazura má dobrou odolnost proti poškrábání a díky vysokému obsahu oxidu křemičitého se vykazuje i dobrou chemickou odolností. Takový typ glazury však vyžaduje vysokou teplotu výpalu kolem 1350 °C. Kromě toho vlivem rozdílné teplotní roztažnosti skelné fáze a dispergované fáze (křemen nebo oxid hlinitý) nebo krystalické fáze vytvořené při výpalu vznikají tlakové napětí. Tyto napětí mohou zlepšit pevnost porcelánového střepu. Stejný systém se používá k vytvoření glazur s vysokou pevností, které by byly vhodné ve spojení s kostním porcelánem. Takto zhotovené výrobky by pak měly možnost širokého uplatnění. [3]

4 Hlinitanový cement

Hlinitanový cement (označení CAC) řadíme mezi hydraulické pojiva s pomalým průběhem tuhnutí, ale s rychlým nárůstem počáteční pevnosti neboli tvrdnutím. V České republice je však použití tohoto cementu pro konstrukční účely zakázáno. V prostředí s teplotou nad 20 °C totiž dochází k negativnímu jevu přeměny metastabilních fází CAH_{10} a C_2AH_8 na nereaktivní kubickou formu C_3AH_6 . V důsledku tohoto negativního jevu se v závislosti na čase zvyšuje porozita a dochází ke snížení pevností betonu. [5,6]

V současnosti nacházíme uplatnění pro hlinitanový cement pouze v úzké míře. Díky své schopnosti odolávat vysokým teplotám se hlinitanový cement využívá při výrobě žárobetonu ve vyzdívkách pecí. Ve směsi s portlandským cementem se malé množství hlinitanového cementu používá jako anorganický urychlovač tvrdnutí. Je však nezbytné nepřekročit obsah 3 %, aby zůstaly zachovány vlastnosti portlandského cementu. [4]

4.1 Složení hlinitanového cementu

Hlinitanový cement specifikuje norma ČSN EN 14647: 2006 Hlinitanový cement – Složení, specifikace a kritéria shody.

Z mineralogického hlediska je nejvíce zastoupený monokalciumpulminát CA v obsahu do 65 %. CA s vodou velice prudce hydratuje, to má za následek rychlé tvrdnutí. Dále jsou zastoupeny složky jako dodekalkciumheptaaluminát $C_{12}A_7$ (rychlé tuhnutí) a méně aktivní kalciumdialuminát CA_2 (ovlivňuje konečnou pevnost), gehlenit C_2AF , brownmillerit C_4AF , dikalciumsilikát C_2S a další fáze. [6]

Z hlediska chemického složení je zastoupení jednotlivých oxidů velmi proměnlivé, proto se udávají široké intervaly obsahu. Nejvíce zastoupen je Al_2O_3 35 - 52 % a CaO 35 - 45 %. Do 15 % se vyskytuje Fe_2O_3 a do 10 % SiO_2 a FeO . V malém zastoupení můžeme nalézt i TiO_2 a MgO . [6]

4.2 Výroba hlinitanového cementu

Vstupními látkami pro výrobu hlinitanového cementu jsou vápenec a bauxit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ v poměru 1:1. Tepelným rozkladem se z vápence vytváří oxid vápenatý CaO v plamenné nebo elektrické peci za teploty 1600 °C. Tohoto způsobu se využívá při výrobě z drcených vstupních látek. Jiná varianta je suroviny pomlít a následně z nich vytvořit granule. Ty se pak slinují v rotačních pecích za teploty 1250 °C - 1350 °C. [5]

Pro úplné slinutí při výpalu je nutné suroviny co nejjemněji pomlít a dokonale promíchat. Při vytváření tavením není vysoká jemnost nezbytně nutná a stačí jemné podrcení. Po výpalu je nutné vzniklý slínek či taveninu chladit pouze pozvolna, aby hlinitany měly čas kvalitně vykrytalizovat. Lépe vykrytalizované hlinitany mají totiž lepší hydraulické vlastnosti. [5]

V České republice výrobce hlinitanových cementů nemáme, proto se musí dovážet ze zahraničí. Největšími výrobci jsou holandská firma Alcoa a francouzská Lafarge. Mezi další evropské země vyrábějící tento cement se řadí Chorvatsko, Španělsko a Polsko. [5]

4.3 Přehled vlastností hlinitanových cementů

- Rychlé tvrdnutí
- Při hydrataci vytváří velké teplo
- Odolnost vůči vysokým teplotám
- Odolnost vůči chemicky agresivním látkám (kromě Na_2SO_4 a K_2SO_4)
- Vysoká počáteční pevnost (S časem však pevnost klesá a matrice se rozpadá) [6]

4.4 Vliv hlinitanového cementu na keramický střep

Porcelány jsou zpravidla vyrobeny za použití křemene, živce a jílových minerálů, které působí jako plastické suroviny. Negativní vlastnosti těchto porcelánů je hlavně velká křehkost, proto se v minulosti provedlo mnoho studií ke zlepšení mechanických vlastností. Například se

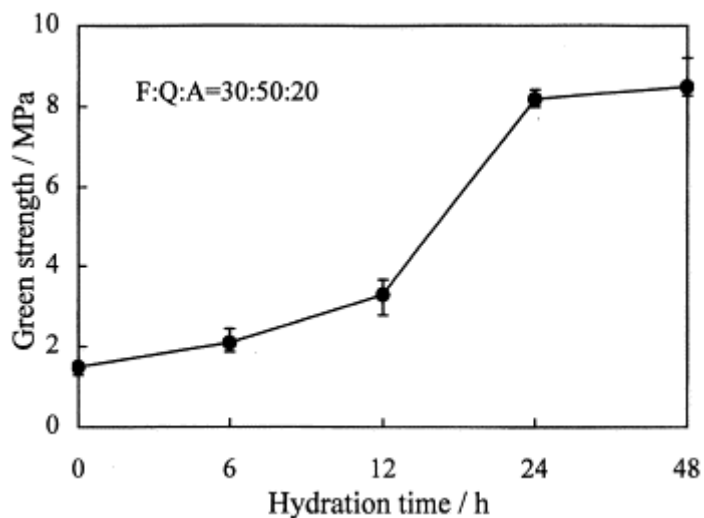
zkoušela zvětšit tloušťka zrn křemene v keramickém střepu až na 30 μm . Zbytkové napětí v páleném střepu je jedním z hlavních příčin zvýšení pevností vypálených porcelánových střepů. Důvodem jsou tlakové síly kolem zrn křemene ve skelné fázi, které vznikají v důsledku velkého rozdílu v koeficientu teplotní roztažnosti mezi skelnou fází a zrny křemene. Zlepšení pevnosti vypáleného střepu dosáhneme také nahrazením křemene oxidem hlinitým. [7,14]

Vývoj nových porcelánových střepů s náhradou plastických surovin je nutný i z hlediska omezených zdrojů těchto surovin. V poslední době se rapidně snížily zdroje kvalitních plastických materiálů v Japonsku, Koreji a v Severní Americe. Výroba z méně kvalitních zdrojů je značně nákladná a ekonomicky nevýhodná. Plastické materiály jsou zpravidla vyžadovány z hlediska plasticity pro vytváření a schopnosti transformovat se do skelných a krystalických fází při výpalu. V současné době se experimentuje s náhradou plastických hmot hlinitanovým cementem (hlinitanem vápenatým). [7,14]

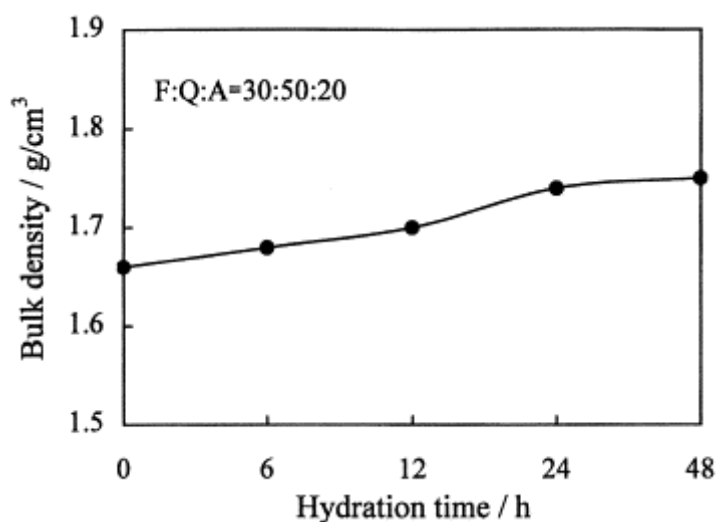
Hlinitanový cement může zlepšit pevnosti, poněvadž hydratuje ve vlhkém prostředí bez použití dalších pojiv nebo plastických surovin. Hlinitanový cement má také schopnost se tavit s živci a s křemenem během procesu výpalu za vzniku skelné fáze, která následně krystalizuje ve formě anortitu ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). [7]

4.4.1 Průběh hydratace

Typický průběh hydratace je popsán na klasické keramické směsi složené z 30 % živce, 50 % křemene a z 20 % hlinitanového cementu. Pevnost v tahu za ohybu se zvětšuje s časem nejdříve pozvolna a největší nárůst vykazuje v intervalu mezi 12 a 24 hodinami. Tento jev zachycuje obrázek 1. V následujících hodinách již pevnosti razantně nestoupají. Podobný nárůst vykazuje i zvětšující se sypaná hmotnost. [7]

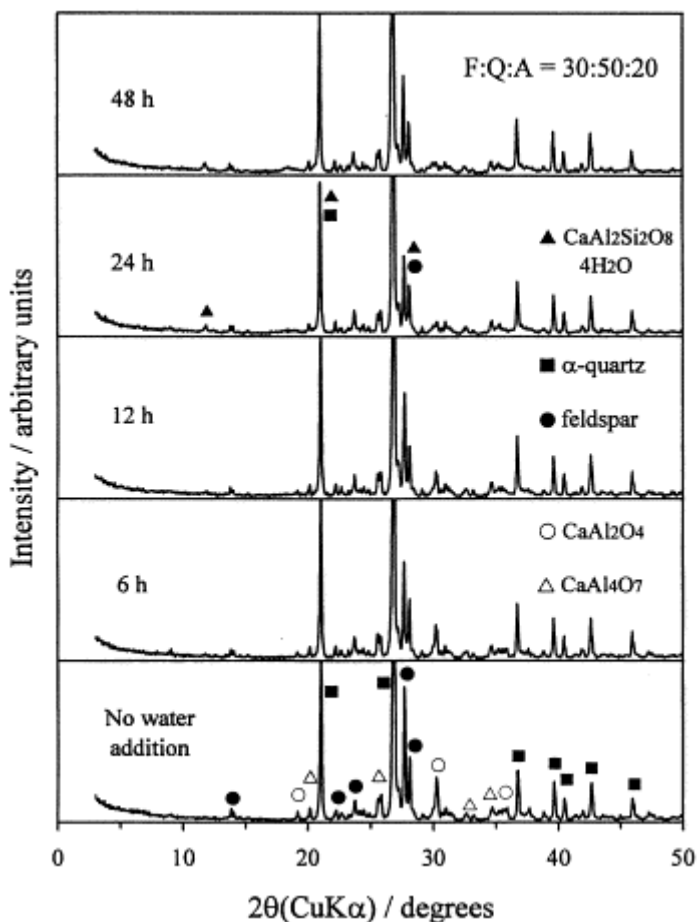


Obrázek 1: Změna pevností v tahu za ohybu v závislosti na čase hydratace. Chybové úsečky ukazují minimální a maximální hodnoty z 352 zkoumaných vzorků. [7]



Obrázek 2: Změna velikosti objemové hmotnosti v závislosti na čase hydratace. [7]

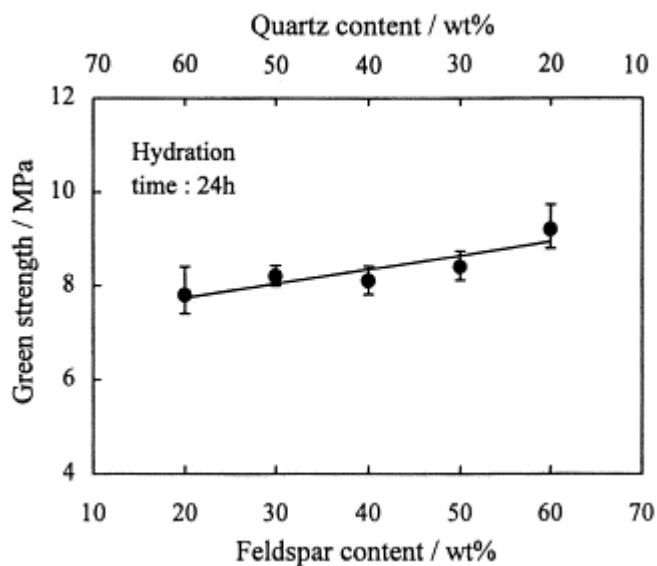
Pomocí rentgenové difrakční analýzy sledujeme přeměnu jednotlivých fází v keramické směsi v důsledku hydratace. Počáteční fáze jsou především živec, křemen, CaAl_2O_4 a CaAl_4O_7 . Obsah CaAl_2O_4 fáze v době 24 hodin od počátku hydratace téměř zcela zmizí. Na druhou stranu se v této době vytváří hydrát $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Reakce hlinitanového cementu s vodou produkuje metastabilní hydráty $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ a $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ při teplotě pod 25°C a stabilní fáze $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ při zvýšené teplotě. Zvýšení pevnosti v tahu za ohybu je způsobeno vytvrzením pomocí hydratační reakce. Hydratační doba pro tuto směs byla stanovena na 24 hodin. [7]



Obrázek 3: výsledky rentgenové difrakční analýzy v jednotlivých časech hydratace hlinitanového cementu v keramické směsi. [7]

4.4.2 Příprava a vlastnosti výsušků

Vlastnosti vytvořených výsušků se mění v závislosti na hmotnostním zastoupení jednotlivých složek v systému. Například změna pevnosti v tahu za ohybu při měnícím se obsahu živce a křemene za konstantního množství hlinitanového cementu. Budeme-li zvyšovat podíl živce ve směsi na úkor křemene, pevnosti v tahu za ohybu se mírně zvýší. Hlinitanový cement poskytuje keramickému střepe dostatečné pevnosti pro manipulaci. [7,15]

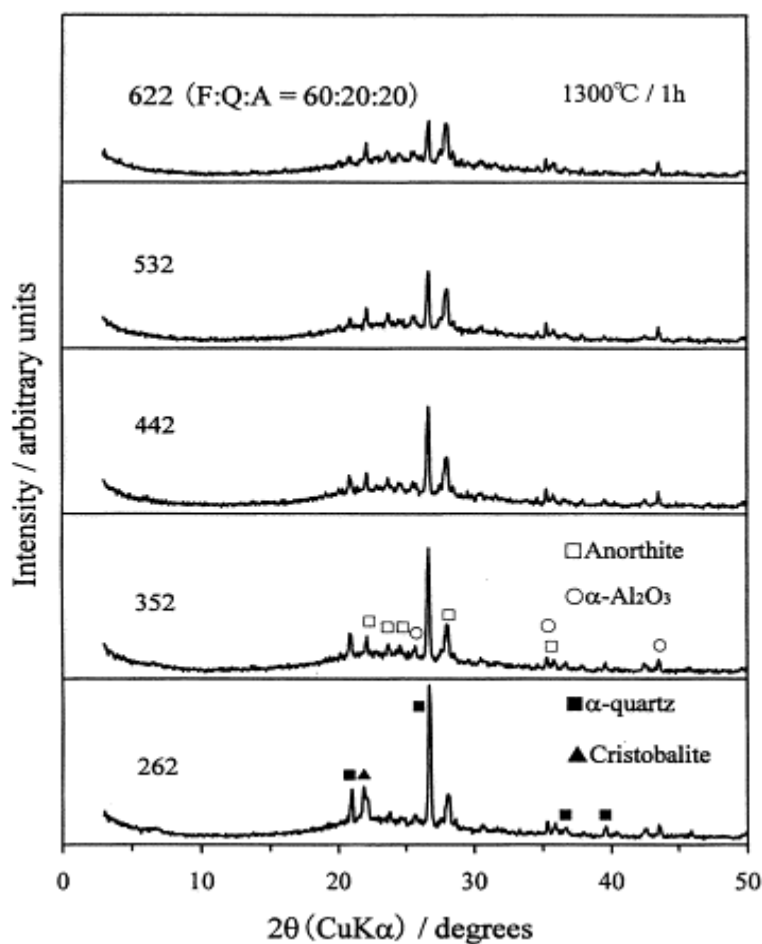


Obrázek 4: Závislost pevnosti v tahu za ohybu v závislosti na objemovém množství živce a křemene ve směsi. Chybové úsečky ukazují minimální a maximální hodnoty z 352 zkoumaných vzorků. [7]

4.4.3 Minerální složení vypálených porcelánových těles

Po výpalu výsušků ze směsi živce-křemen-hlinitanový cement na zvolenou teplotu 1300 °C se mineralogické složení určí pomocí rentgenové difrakční analýzy XRD. Anortit, skelná fáze, α -křemen a malé množství α - Al_2O_3 je viditelné u všech směsí. U směsi s větším podílem křemene je zaznamenán nárůst cristobalitu. CaAl_4O_7 přítomný ve výsušku se během výpalu zcela přemění. Anortit je vykrystalizován ze skelné fáze, vytvořené ze živce, křemene a hlinitanového cementu. Další možností tvorby anortitu je syntéza z kaolínu a CaCO_3 . [7,16]

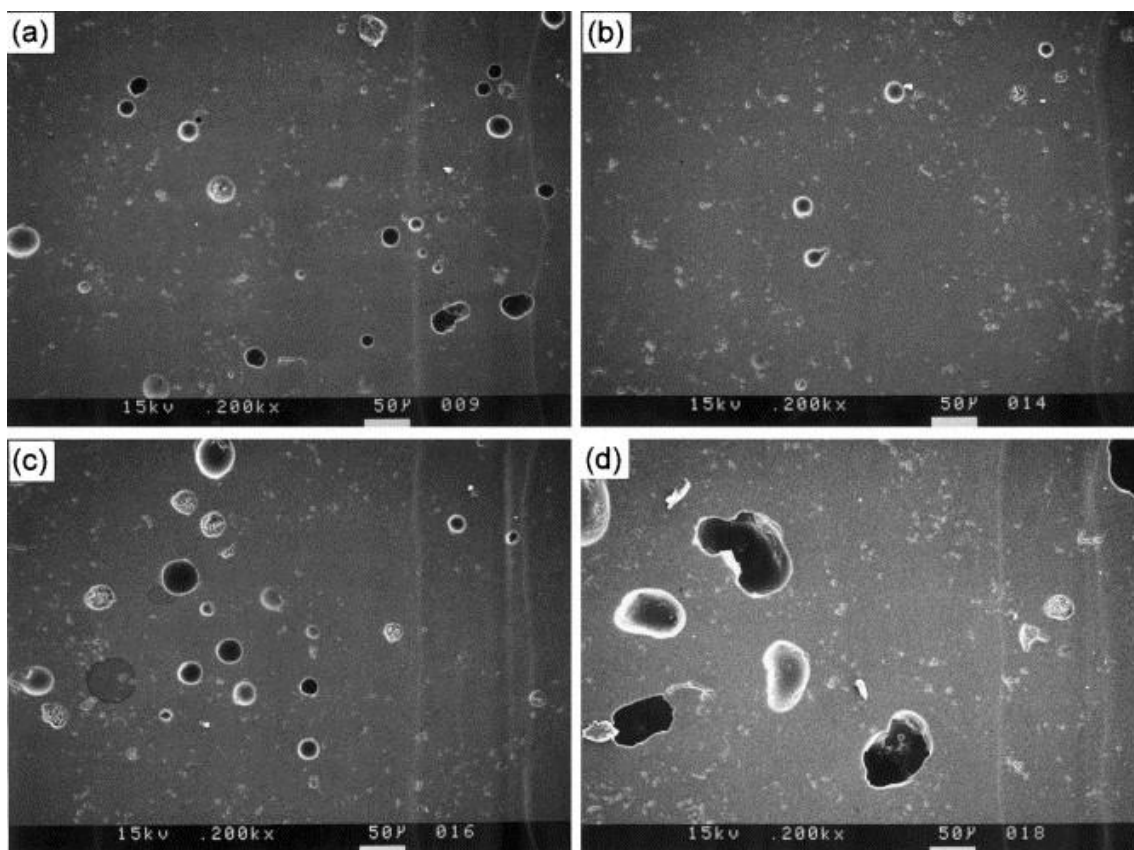
Ve směsi s 30% a 40% podílem živce se výsledky difrakční analýzy velice podobají porcelánovému střepu na bázi mullitu, ve kterém je mullit nahrazen anortitem. Živec obecně funguje jako tavivo, kdy se při teplotě kolem 1140 °C taví a roztavené sklo následně usnadňuje tavení malých částic křemene. Hamano a Hirayma dokázali, že ve směsi s 40 % objemového množství živce dochází ke vzniku malého množství α -cristobalitu. Carty a Senapati tuto myšlenku dále rozvedli ve svém tvrzení tím, že se cristobalit krystalizuje buď ze skelné fáze, nebo přímou přeměnou z křemene. Vysoce křemičité sklo se snáze krystalizuje na cristobalit, poněvadž se taví z vyššího množství křemene. [7]



Obrázek 5: Rentgenová difrakční analýza pro jednotlivé složení směsí. První číslice odpovídá obsahu živce, druhá obsahu křemene a třetí obsahu hlinitanového cementu. (Příklad 622 = 60 % živce, 20 % křemen, 20 % hlinitanový cement) [7]

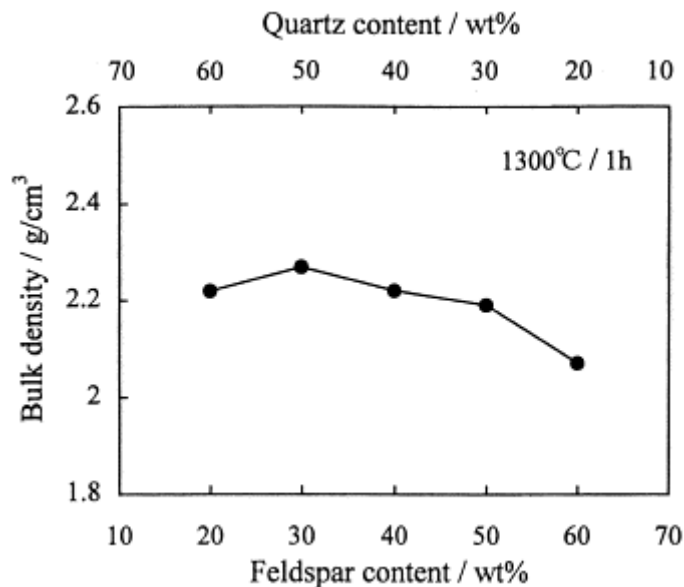
4.4.4 Vlastnosti porcelánového střepu

Objemová hmotnost keramického střepu je závislá na složení keramické směsi. Největší hustoty dosahují směsi při přidání 30 % objemového množství živce. Obecně platí, že se zvyšujícím se obsahem alkalických oxidů klesá viskozita skelné fáze. V systému živec-křemen-hlinitanový cement má přidání živce za následek snížení teploty tavení skelné fáze. Nicméně nižší viskozita při větším obsahu živce v keramické hmotě má za následek tvorbu plynů a s tím i spojený nárůst pórů v keramických výrobcích. S větším obsahem živců se póry zvětšují. S obsahem živce nad 40 % se objemová hmotnost snižuje. [7, 16]



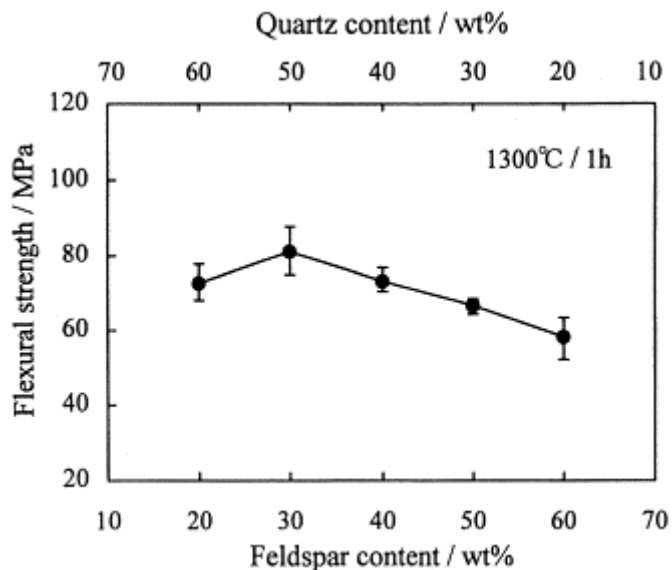
Obrázek 6: SEM fotografie z leštěné plochy vypáleného střepe zobrazující zvětšující se podíl pórů v závislosti na obsahu živce. (a) 20 % živce, 60 % křemen, 20 % hlinitanový cement. (b) 30 % živce, 50 % křemen, 20 % hlinitanový cement. (c) 40 % živce, 40 % křemen, 20 % hlinitanový cement. (d) 60 % živce, 20 % křemen, 20 % hlinitanový cement [7]

Přidáním hlinitanového cementu jako náhradou za jíl se zmenší objemová hmotnost. Hustota anortitu totiž činí přibližně $2,76 \text{ g/cm}^3$, zatímco hustota mullitu se pohybuje kolem hodnoty $3,16 \text{ g/cm}^3$. V důsledku tvorby anortitu se výsledná hustota keramického střepe může pohybovat i na nižších hodnotách okolo $2,15 \text{ g/cm}^3$. [7]



Obrázek 7: Závislost hustoty keramického střepeu na hmotnostním podílu živce a křemene. [7]

Největší pevnosti v ohybu vykazují zkušební tělesa zhotovené ze směsi obsahující 30 % živce, 20 % hlinitanového cementu a 50 % křemene. Vhodné množství křemene hraje zásadní roli v konečných pevnostech, poněvadž se podílí na vytváření skelné matrice. [7]



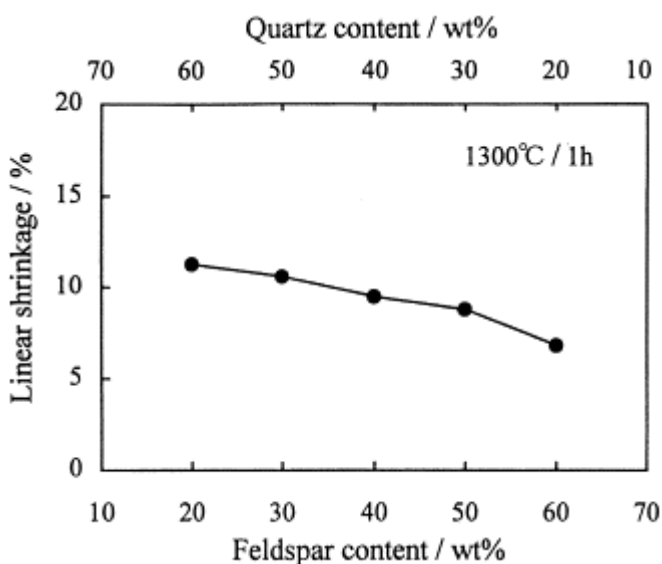
Obrázek 8: Závislost pevnosti v tahu za ohybu na hmotnostním podílu živce a křemene v surovinové směsi. Chybové úsečky ukazují minimální a maximální hodnoty z 352 zkoumaných vzorků. [7]

Na druhou stranu platí, že s přibývajícím podílem živce klesá hustota vypáleného keramického střepeu v důsledku tvorby pórů. Velké póry mohou působit jako příčina lomu při zatížení výrobků. [7]

Ve směsích s vysokým podílem křemene se vytváří malé množství cristobalitu. Teplotní roztažnost křemene je menší než roztažnost cristobalitu. Avšak zrna cristobalitu jsou mnohem menší, než jsou zrna křemene, proto tento jev neovlivňuje negativně pevnosti vypáleného střepe. [7]

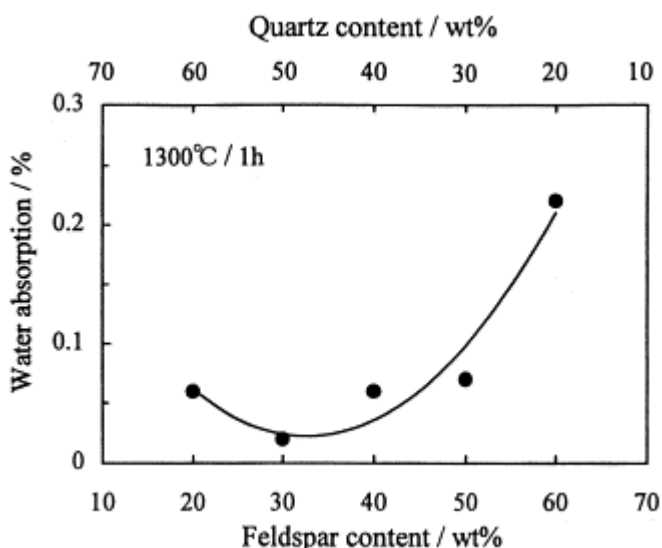
Náhradou jílu hlinitanovým cementem se tvoří anortitová krystalická fáze. Roztažnost krystalického anortitu se pohybuje kolem hodnoty $4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Vlivem velkého rozdílu tepelné roztažnosti skelné fáze a anortitu vzniká velké napětí mezi zrny anortitu a skelné fáze. Tento jev může během procesu zchlazování kladně ovlivňovat pevnosti vypáleného keramického střepe. [7]

Při konstantním obsahu hlinitanového cementu klesá smrštění výpalem lineárně v závislosti na obsahu živce ve směsi. Nízká viskozita sklovité fáze vytváří během výpalu větší póry, které zapříčiňují menší smrštění během výpalu. [7,16]



Obrázek 9: Závislost lineárního smrštění keramického střepe během výpalu na hmotnostním podílu živce a křemene v surovinové směsi. [7]

Z hlediska nasákavosti vykazuje nejmenší hodnoty při konstantním obsahu hlinitanového cementu právě směs s 30 % živce. Absorpce vody je v tomto případě téměř nulová a poukazuje to na skvělé slinutí vypáleného střepe i bez přídavku plastických surovin. Nad 60 % živce ve směsi se však nasákavost zvyšuje díky vytváření póru v keramickém střepe. Zvýšené možnosti absorpce vody na povrchu výrobku nastává i díky takzvanému přepalu. [7]



Obrázek 10: Závislost nasákavosti keramického střepe na hmotnostním podílu živce a křemene v surovinové směsi. [7]

4.5 Vliv hlinitanového cementu na kostní porcelán

Nahrazení kaolínu hlinitanovým cementem, který v kostním porcelánu plní funkci plastické suroviny, není v publikovaných vědeckých člancích zatím zcela prozkoumáno. Z teoretického hlediska se ve výsledném mineralogickém složení vypáleného střepe zvýší obsah anortitu. Za následek to bude mít změnu mechanicko-fyzikálních vlastností. Předpokládá se výrazné zlepšení počátečních pevností vlivem hydratace hlinitanového cementu. Dobrých mechanických vlastností by měl dosahovat i následně vypálený střepe. Pevnosti budou pozitivně ovlivňovat i vznikající vnitřní napětí způsobené rozdílnou teplotní roztažností mezi zrnky anortitu a skelnou fází. Kostní popel ve spojení s kvalitním hlinitanovým cementem zaručí jasně bílou barvu a transparentnost. Obecné užité vlastnosti budou zkoumány v praktické části.

5 Metodika zkoušení porcelánových střepeň

5.1 Stanovení množství ztekucovadla

Při vytváření porcelánových výrobků litím je potřeba najít optimální množství ztekucovadla. Bez použití ztekucovadla by licí suspenze dosahovala vlhkosti 200 %. Po ztekucení lze vlhkost snížit až na hodnotu 35 – 60 % při stejné viskozitě. [8, 18]

Ztekucovadla dělíme do dvou skupin podle dvou rozdílných principů. A to ztekucováním ochrannými koloidy, nebo pomocí elektrolytů na bázi výměny kationtů (nejčastěji na bázi sodných elektrolytů). [8]

Zkoušku provádíme pomocí Fordova kelímku, který naplníme po okraj ztekucenou suspenzí o dané litrové hmotnosti. Následně měříme dobu, za kterou suspenze zcela vyteče z Fordového kelímku. Zkoušku opakujeme pro různé množství ztekucovadla a z výsledných časů vykreslíme ztekucovací křivku pro zjištění optimální dávky ztekucovadla.



Obrázek 11: Fordův kelímek. [<http://www.mikroshop.cz/cz/vytokove-poharky-forduv-kelimek>]

5.2 Zkoušení po vysušení

Po vytvoření zkušebních těles litím do sádrových forem (20 x 25 x 100 mm) nebo do ocelových forem (20 x 20 x 100 mm) se tělesa vysuší nejprve 3 dny samovolně v laboratorních podmínkách. Následně se suší v sušárně při 110 °C do konstantní hmotnosti.

5.2.1 Stanovení objemové hmotnosti

Na zkušebním tělese se změří geometrické rozměry a zváží hmotnost. Dle ČSN EN 771 - 1 se stanoví objemová hmotnost.

5.2.2 Stanovení pevnosti v tahu za ohybu

5.2.2.1 Tříbodový ohyb

Měří se maximální velikost síly F při porušení tělesa o známých rozměrech. Pevnost v tahu za ohybu se stanoví dle normy ČSN 72 5250.

5.2.2.2 Pomocí Michaelisova přístroje

Na Michaelisově přístroji s roztečí podpěrných břitů $l = 80$ mm a poměrem 1 : 50 se zkušební těleso o známých rozměrech zatěžuje až do porušení. Zváží se hmotnost zatěžovacích broků a vypočte pevnost v tahu za ohybu. [18]



Obrázek 12: Michaelisův přístroj

[<http://www.fch.vutbr.cz/cs/ustavy/ustav-chemie-materialu/vyzkum/pristroje-a-metody.html>]

5.3 Zkoušení po výpalu

Po provedení výpalu na danou teplotu se změní mechanicko-fyzikální vlastnosti zkušebních těles, které označujeme již jako výpalek.

5.3.1 Stanovení nasákavosti, zdánlivé pórovitosti, zdánlivé hustoty a objemové hmotnosti

Dle normy ČSN EN ISO 10545 – 3 se provede vážení suchých zkušebních těles. Následně necháme vzorky nasáknout vodou varem ve varné nádobě, nebo umístíme do nádoby v exikátoru, z něhož se pomocí vodní vývěvy odčerpá vzduch a za vzniklého podtlaku se tělesa zalijí vodou. Nasáklé vzorky zvážíme hydrostaticky a po utření vlhkým hadříkem zvážíme na vzduchu.

Jednotlivé vlastnosti vypočteme poté ze vztahů:

- Nasákavost: $NS = \frac{m_n - m_s}{m_s} \cdot 100$ [%]
- Zdánlivá pórovitost: $PZ = \frac{m_n - m_s}{m_n - m_{nw}} \cdot 100$ [%]
- Zdánlivá hustota: $ZH = \frac{m_s}{m_s - m_{nw}} \cdot \rho_v$ [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
- Objemová hmotnost: $OH = \frac{m_s}{m_n - m_{nw}} \cdot \rho_v$ [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

m_n – hmotnost zkušební vzorku po nasáknutí vodou [kg]

m_s – hmotnost zkušební vzorku po vysušení [kg]

m_{nw} – hmotnost nasáklého vzorku váženého hydrostaticky [kg]

ρ_v – hustota kapaliny, v níž je hydrostatické vážení prováděno [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

5.3.2 Stanovení pevnosti v tahu za ohybu

Zkoušku provedeme stejným způsobem jako na výsušku dle ČSN 72 5017

5.3.3 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenové difrakční analýzy se využívá při určování mineralogického složení. Tato metoda je analytická a dá se provádět pouze na látkách s krystalickým charakterem. Díky srovnatelným rozměrům krystalické mřížky a vlnové délky rentgenového záření dochází na krystalické mřížce k ohybu (difrakci) záření. Poněvadž se krystalová struktura pro jednotlivé látky opakuje, můžeme zjistit pomocí Braggovy rovnice mineralogické složení zkoumané látky. [8, 18]

5.4 Měření délkové změny

Vlivem sušení a výpalu keramického střepu dochází k úniku fyzikálně a chemicky vázané vody a tím i k deformaci zkušebních těles. Měření délky se provádí na podélné ose zkušebních těles po vyjmutí z formy, po vysušení a po výpalu.

- Délková změna sušením: $DS = \frac{l_s - l_z}{l_z} \cdot 100 \text{ [%]}$
- Délková změna pálením: $DP = \frac{l_p - l_s}{l_s} \cdot 100 \text{ [%]}$
- Celková délková změna: $DC = \frac{l_p - l_z}{l_z} \cdot 100 \text{ [%]}$

l_z – délka vzorku po vyjmutí z formy [mm]

l_s – délka vzorku po vysušení [mm]

l_p – délka vzorku po výpalu [mm]

6 Praktická část

V praktické části jsou porovnány výsledné užité vlastnosti a mineralogické složení tradičního živcového porcelánu, kostního porcelánu a kostního porcelánu na bázi hlinitanového cementu.

6.1 Použité materiály

6.1.1 Kaolín Sedlec Ia

Plavený kaolín Sedlec Ia je označován jako nejznámějším produktem společnosti Sedlecký kaolín a.s. s dlouholetou tradicí výroby. Hlavní složkou plaveného kaolínu je kaolinit, který zaujímá až 90 % obsahu. Jako příměsi jsou obsažené slídové minerály a malé množství křemene. Chemické složení je následující: 46,8 % SiO_2 , 36,6 % Al_2O_3 , 0,85 % Fe_2O_3 , 0,25 % TiO_2 , 0,7 % CaO , 0,45 % MgO a 1,15 % $(\text{K}, \text{Na})_2\text{O}$. Ztráta žiháním se pohybuje okolo hodnoty 13,2 %. [9]

Výhody kaolínu Sedlec Ia:

- Vysoká plastičnost umožňující dobrou zpracovatelnost keramických kaolínů za syrova
 - Snadné ztekucení je vhodné pro vytváření litím do sádrových forem
 - Vysoký obsah oxidu hlinitého při nízkém obsahu alkálií dodává vysokou stabilitu v žáru
- [9]

6.1.2 Křemičitý písek ST9

Mikromletý křemičitý písek ST9 je vyráběn firmou Sklopísky Střelec metodou suchého mletí v nezelezném prostředí a následně tříděný větrnými třídíči. Základní výrobní surovinu představuje křemičitý písek vysoké kvality s obsahem SiO_2 až 99 %. Zrnitostní rozsah se pohybuje v hodnotách 0 – 0,045 mm a sypná hmotnost kolem 0,85 g/l. [10]

6.1.3 Kostní popel

Kostní popel se vyrábí kalcinací kostí přežvýkavců při teplotě 1100 °C a v surovinové směsi zastává roli taviva. V kostním popelu je obsažen hydroxoapatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ a karbonatoapatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Chemické složení se pohybuje kolem 56 % CaO, 42 % P_2O_5 a 2 % H_2O .

6.1.4 Živec Ž 43 KNa 50

Ž43KNa50 označuje dle normy ČSN 72 1370 průmyslově mletý živec sodnodraselný (alkalický). Používá se jako běžné tavivo pro keramické výrobky, sklo, posypy či zásypy. Dodavatelem je společnost LB Minerals.

6.1.5 Hlinitanový cement Secar 71

Cement Secar 71 je jasně bílý hlinitanový cement s obsahem Al_2O_3 kolem hodnoty 70 %. Sypná hustota se udává v rozmezí 1040 až 1230 kg/m^3 . Chemické složení: 69 % Al_2O_3 , 31 % CaO, dále jsou zastoupeny v malém množství TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 a SO_3 . Počátek tuhnutí se pohybuje kolem 3 hodin a konec tuhnutí po 5 hodinách. [11]

6.1.6 Ztekucovadlo hexametafosforečnan sodný

Hexametafosforečnan sodný je tradičně používané ztekucovadlo. Jemný prášek bílé barvy lehce rozpustný ve vodě. Vyrábí se z kyseliny fosforečné. Chemický vzorec se zapisuje jako $(\text{NaPO}_3)_n$. [12]

6.2 Příprava vzorků

Kombinací pojiv, taviv a ostřiv byly namíchány 3 druhy porcelánů.

- Kostní porcelán – 20 % kaolín, 40 % kostní popel a 40 % křemenný písek
- Živcový porcelán – 20 % kaolín, 40 % živec a 40 % křemenný písek
- Kostní porcelán na bázi hlinitanového cementu – 20 % hlinitanový cement, 40 % kostní popel a 40 % křemenný písek

Suroviny se smíchaly s vodou a s danou dávkou ztekucovadla. Tato hodnota byla výsledkem ze souběžně probíhající studie hexametafosforečnanu sodného a činí pro kaolín 0,052 % z navážky a pro hlinitanový cement 0,085 % z navážky. Z důvodu lepšího porovnávání vlastností se jednotlivé směsi ředily vodou tak, aby měly stejné časy průtoku Fordovým kelímkem. Tím bylo zajištěno stejné viskozity. Doba průtoku Fordovým kelímkem byla určena na 40 sekund. Hmotnost navážky bez vody činí 300 g.

Označení směsi	surovina	Hmotnost surovin [g]	Objem vody [ml]	Vlhkost [%]
1	kaolín	60	230	77
	kostní popel	120		
	křemenný písek	120		
2	kaolín	60	312	104
	živec	120		
	křemenný písek	120		
3	hlinitanový cement	60	150	50
	kostní popel	120		
	křemenný písek	120		

Tabulka 1: Složení jednotlivých směsí

Pro odlévání směsí jsem zvolil ocelové trojformy o rozměrech 20 x 20 x 100 milimetrů, poněvadž směs s hlinitanovým cementem nemůže být odlévána do sádrové formy. Sádrová forma má tendenci rychlého odsátí vody a tím zabrání dostatečné hydrataci cementu. U živcového porcelánu však došlo k problému s protékáním vody a následným popraskáním trámečků. Proto byla tato směs opětovně namíchána a odlita tentokrát do sádrové formy o rozměrech 20 x 25 x 100 milimetrů. Vzorky po vyjmutí ze sádrové formy byly seříznuty tak, aby se zarovnal horní povrch deformovaný bočním odsáváním vody sádrovou formou.

6.3 Sušení

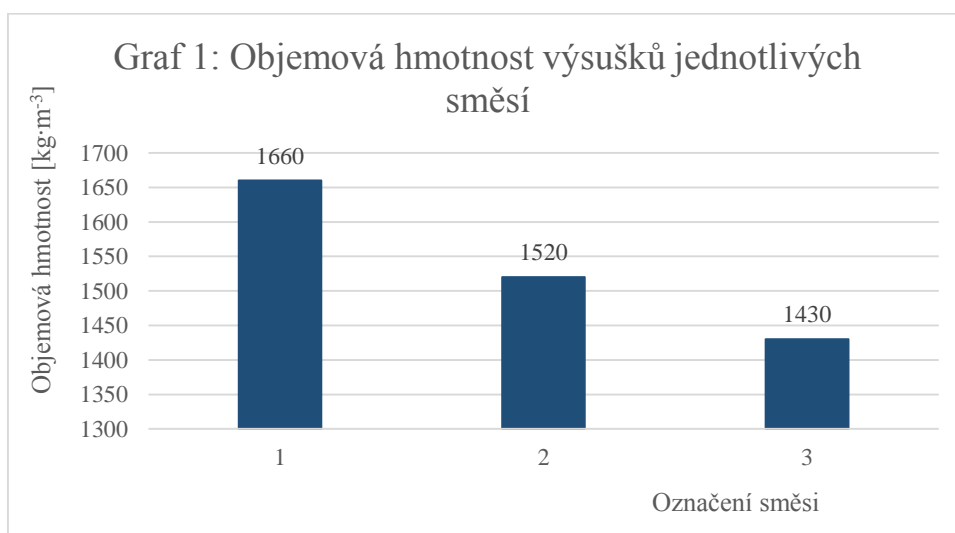
Odlitky se nechaly 3 dny sušit samovolně v laboratorním prostředí. Poté se v sušárně vysušily při 110 °C do konstantní hmotnosti.

6.3.1 Objemová hmotnost

U výsušků se objemová hmotnost určila z váhy a rozměrů zkušebních těles

Směs	Průměrná objemová hmotnost
1	1660
2	1520
3	1430

Tabulka 2: Objemové hmotnosti výsušků



Ze vzorků vytvořených v ocelové formě měly trámečky tradičního kostního porcelánu daleko větší objemové hmotnosti než trámečky z kostního porcelánu na bázi hlinitanového cementu. Důvodem mohlo být velké smrštění kostního porcelánu způsobující mnohem menší výsledné rozměry těles. Rozměry trámečků s cementem byly shodné s rozměry formy. Objemová hmotnost živcového porcelánu byla mírně větší, než porcelánu s cementem, ale srovnání je neprůkazné, protože vytváření vzorků probíhalo v rozdílných formách.

6.3.2 Pevnost v tahu za ohybu

Dle normy ČSN 72 5250 se provedla zkouška tříbodovým ohybem na školním lisu. Výsušky však nedosahovaly potřebných pevností a výsledky nebylo možno přesně odečíst.

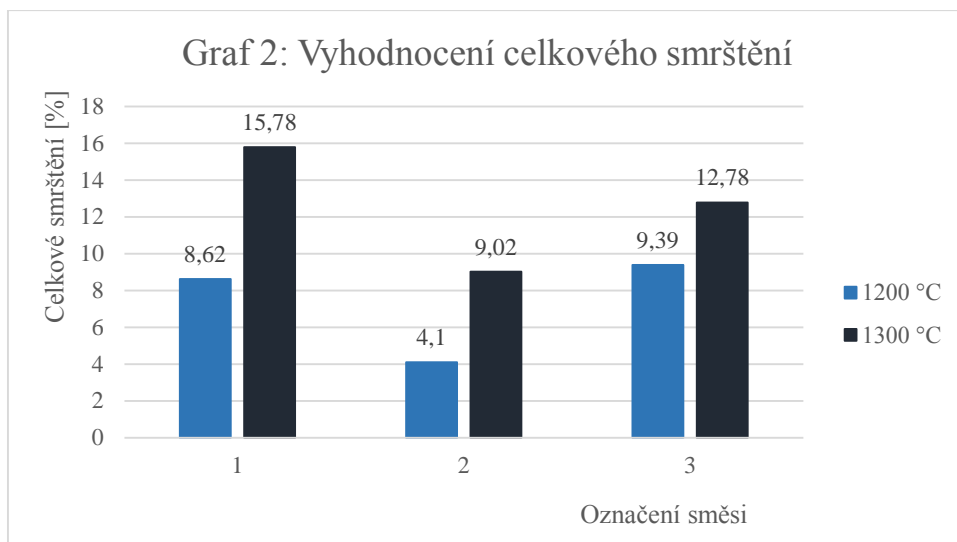
6.4 Výpal

2 sady zkušebních těles byly vypáleny na teplotu 1200 °C a 1300 °C

6.4.1 Smrštění

Označení směsi	Smrštění sušením [%]	Teplota výpalu [°C]	Smrštění pálením [%]	Celkové smrštění [%]
1	1,73	1200	6,89	8,62
		1300	14,05	15,78
2	0,79	1200	3,31	4,10
		1300	8,23	9,02
3	1,14	1200	8,25	9,39
		1300	11,64	12,78

Tabulka 3: Smrštění sušením, pálením a celkové smrštění



Ke smrštění vypálených vzorků dochází převážně v důsledku slinutí. K většímu slinutí došlo u kostních porcelánů, proto se dá kostní popel označit za účinnější tavivo než živec. Na velikost slinutí má vliv i teplota výpalu. Mnohem větší slinutí bylo zaznamenáno u výpalu na 1300 °C. Užití hlinitanového cementu u kostního porcelánu mírně zvýšilo celkové smrštění po výpalu na 1200 °C. Naopak při vyšší teplotě celkové smrštění snížilo výrazněji.

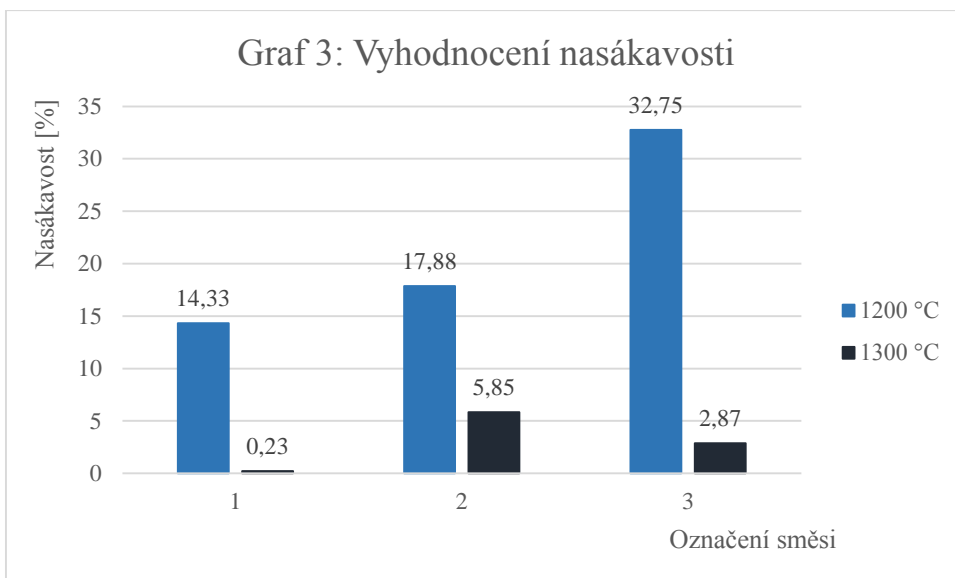
6.4.2 Nasákavost, zdánlivá pórovitost, zdánlivá hustota a objemová hmotnost

Označení směsi	Nasákavost [%]	Zdánlivá pórovitost [%]	Zdánlivá hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	Objemová hmotnost [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
1	14,33	26,91	2570	1880
2	17,88	31,26	2540	1750
3	32,75	49,10	2950	1500

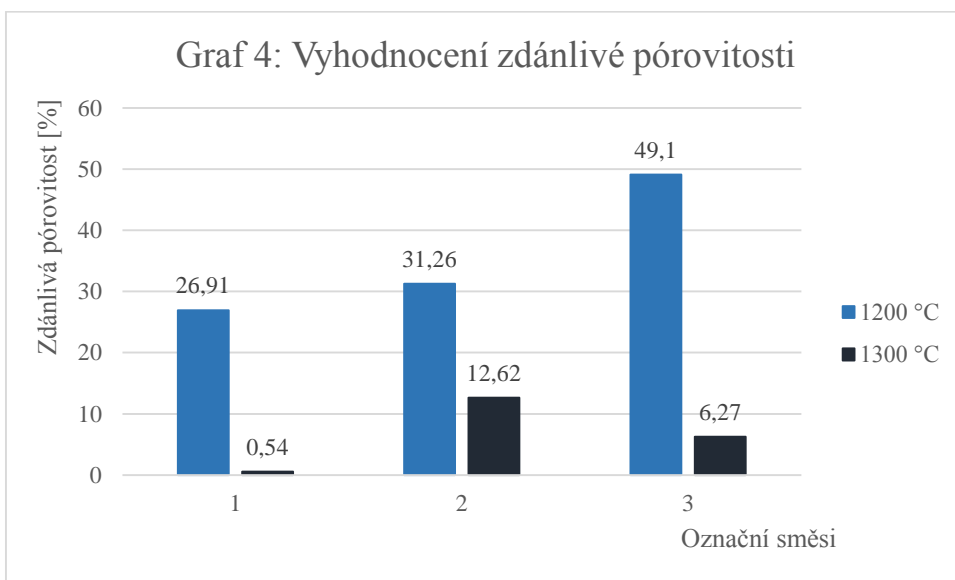
Tabulka 4: Nasákavost, zdánlivá pórovitost, zdánlivá hustota a objemová hmotnost pro teplotu výpalu 1200 °C.

Označení směsi	Nasákavost [%]	Zdánlivá pórovitost [%]	Zdánlivá hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	Objemová hmotnost [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
1	0,23	0,54	2360	2350
2	5,85	12,62	2470	2160
3	2,87	6,27	2330	2180

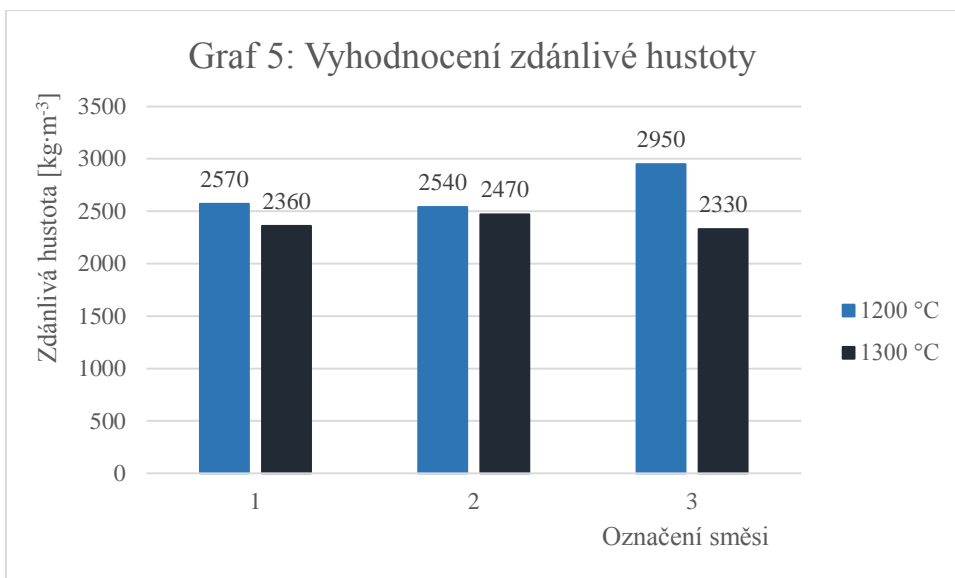
Tabulka 5: Nasákavost, zdánlivá pórovitost, zdánlivá hustota a objemová hmotnost pro teplotu výpalu 1300 °C.



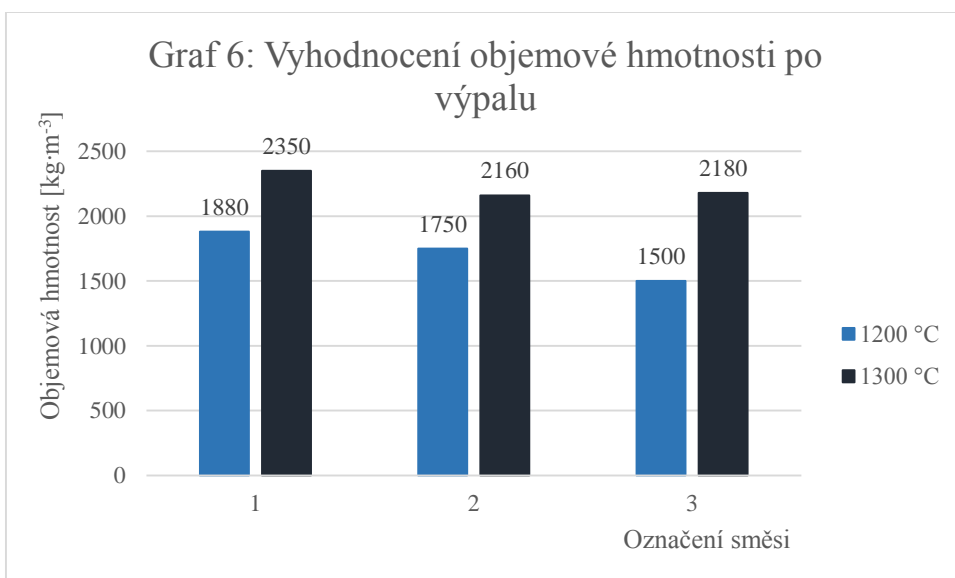
Z výsledků je patrné, že teplota 1200 °C nestačí k dostatečnému slinutí porcelánových střeňů. Při teplotě 1300 °C dochází k výrazně lepšímu slinutí, které způsobuje menší nasákavost. Vynikající výsledky vykazuje tradiční kostní porcelán. Pro živcový porcelán a kostní porcelán na bázi hlinitanového cementu by z hlediska lepšího slinutí bylo vhodné teplotu výpalu zvýšit. Opět se potvrdily lepších tavících vlastnosti kostního popelu.



V závislosti na kvalitě slinutí porcelánového střeňu se odvíjí také zdánlivá pórovitost. Při teplotě 1200 °C byly největší hodnoty zaznamenány u kostního porcelánu na bázi hlinitanového cementu, nejmenší naopak vykazoval tradiční kostní porcelán. Při teplotě 1300 °C si nejmenší hodnoty zachoval tradiční kostní porcelán, ale u porcelánu s cementem došlo k většímu snížení pórovitosti než u porcelánu živcového.



Zdánlivá hustota udává hmotnost vysušeného vzorku na jednotku jeho objemu včetně uzavřených pórů. Zvýšením teploty výpalu o 100 °C nejvíce ovlivnilo zdánlivou hustotu u vzorků kostního porcelánu na bázi hlinitanového cementu. Naopak nejmenší rozdíl hodnot vykazuje živcový porcelán.



Stejně jako tomu bylo u objemových hmotností výsušků, dosahoval kostní porcelán na bázi hlinitanového cementu nejnižších hodnot při teplotě výpalu 1200 °C. Při teplotě 1300 °C se již vyrovnal výsledkům živcového porcelánu. Nejvyšší hodnoty objemové hmotnosti byly zaznamenány u tradičního kostního porcelánu.

6.4.3 Pevnost v tahu za ohybu

Zkušební trámečky zhotovené z 1. a 2. směsi byly podrobeny zkoušce pevnosti Dle normy ČSN 72 5250. Jednalo se o ohyb tříbodový. Trámečky z kostního porcelánu na bázi hlinitanového cementu vykazovaly rozsáhlé popraskání výpalem, proto nebyly vhodné pro tuto zkoušku. Testovaly se vzorky vypálené na 1300 °C. Lepší výsledky vykazoval tradiční kostní porcelán.

Směs	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]
1	6,0
2	1,9

Tabulka 6: Pevnost v tahu za ohybu trámeček vypálených na 1300 °C

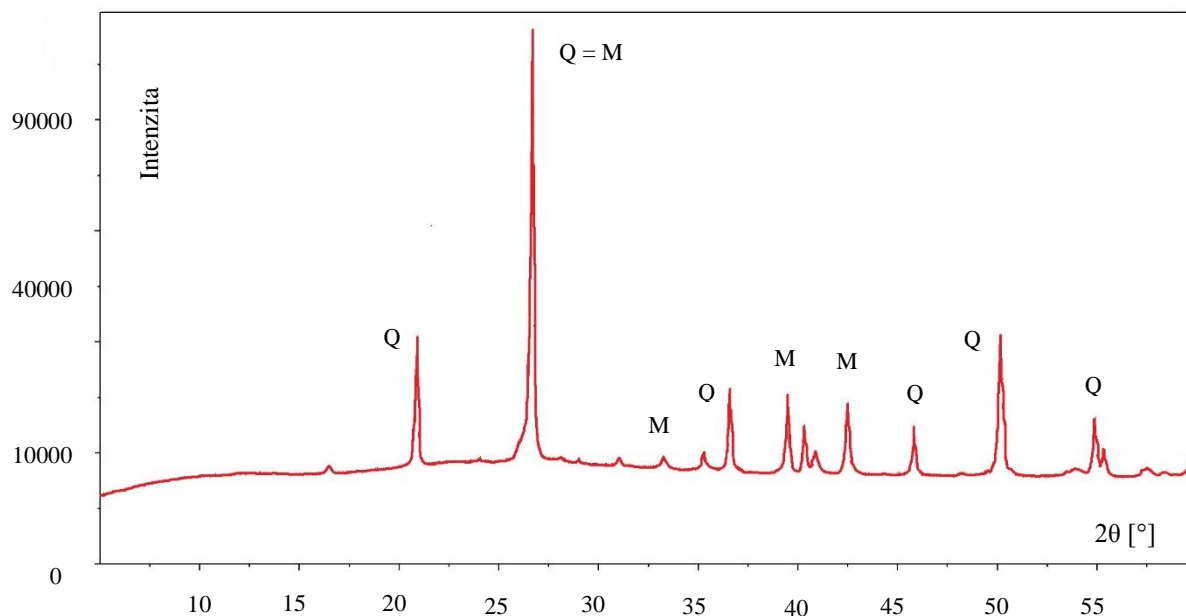
6.4.4 Vzhled

- Kostní porcelán vytvořil výpalem dokonale slinutý střep s vysokou bělostí.
- Živcový porcelán si zachoval slabě béžovou barvu i po výpalu. Došlo k slabému popraskání horní vrstvy.
- Kostní porcelán na bázi hlinitanového cementu vykazuje také vysokou bělost. Výpalem však došlo k tvorbě velkých trhlin kolem pevného slinutého jádra. Trámečky při obou výpalech praskly přibližně v jedné třetině.

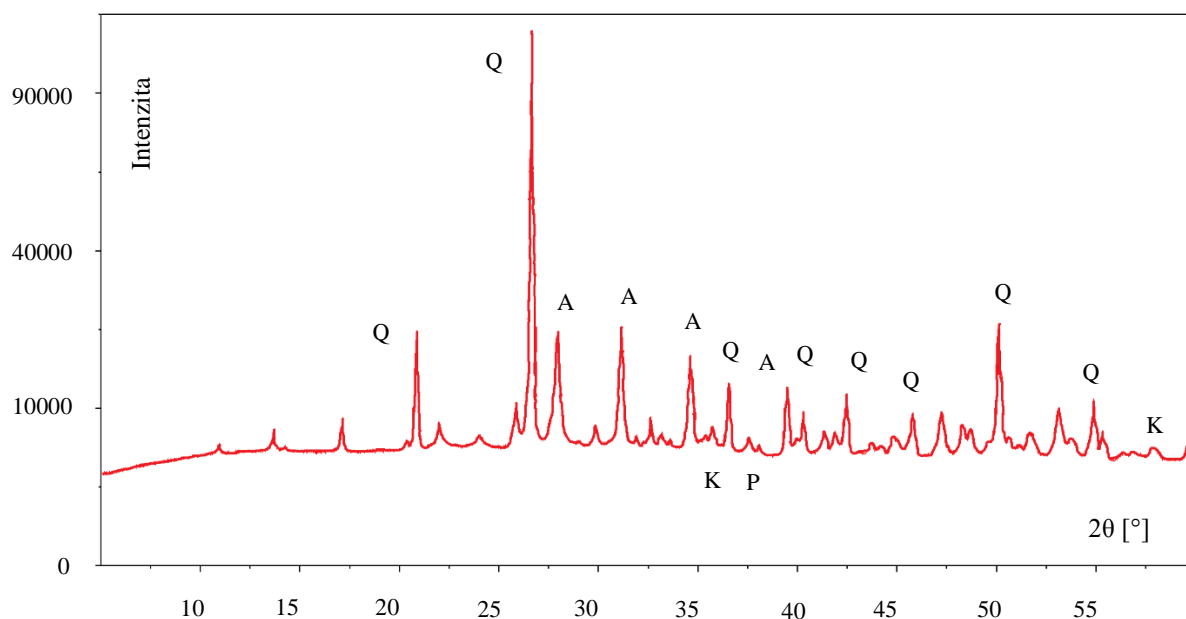


Obrázek 17: Deformace kostního porcelánu na bázi hlinitanového cementu při teplotě výpalu 1300 °C

6.4.5 Mineralogické složení



Graf 3: RTG analýza živcového porcelánu; M – mullit, Q - křemen



Graf 4: RTG analýza 3. směsi; A – anortit, Q – křemen, K – korund, P – fosforečnan vápenatý

RTG difrakční analýza kostního porcelánu na bázi hlinitanového cementu potvrdila přítomnost velkého množství anortitu a křemene v mineralogickém složení. V menší míře je zastoupen korund a fosforečnan vápenatý.

6.5 Diskuze výsledků

Z hlediska objemových hmotností vykazovaly nejnižší hodnoty zkušební trámečky zhotovené z kostního porcelánu na bázi hlinitanového cementu. Příčinou může být chybně zvolené množství ztekucovadla nebo špatné rozpuštění v suspenzi. Podle nízkého času průtoku Fordovým kelímkem (40 sekund) byla suspence ztekucena dobře. Dobrému ztekucení nasvědčuje i nízká vlhkost suspenze, která činila 50 %. Trámečky vykazovaly vysokou drolivost a pórovitost střepe. Ztrátu vody potřebnou k hydrataci cementu mohly způsobovat i netěsnosti ve spojích ocelových trojforem. Při kontrole těchto forem během tuhnutí vzorků však k propouštění vody nedocházelo.

S objemovou hmotností přímo souvisí i pevnost keramického střepe. Přítomností hlinitanového cementu ve směsi byly zajištěny minimální manipulační pevnosti, avšak pevnosti v tahu za ohybu výsušků nepřevyšovaly razantně pevnosti tradičních porcelánů. Tento fakt mohl být způsobený nedostatečnou hydratací cementu. Pevnosti po výpalu nebyly možné změřit na vzorcích s hlinitanovým cementem. Příčinou bylo popraskání a velké makroskopické trhliny napříč celým zkušebním tělesem. Vzorky s kostním popelem jako tavivem vykazovaly trojnásobně vyšší pevnosti, než měly vzorky s živcem.

Nasákavost všech tří druhů porcelánů po výpalu na 1200 °C byla nedostačující. Až výpal na 1300 °C zajistil tradičnímu kostnímu porcelánu vynikající nasákavost 0,23 %. Příčinou nízké nasákavosti je kvalitní slinutí keramického střepe. Kvůli vysoké nasákavosti živcového porcelánu (5,85 %) a kostního porcelánu na bázi hlinitanového cementu (2,87 %) by bylo vhodné pro lepší vlastnosti zvýšit teplotu výpalu. Hodnoty pórovitosti jsou přímo úměrné hodnotám nasákavosti.

RTG difrakční analýza zobrazuje rozdíl mineralogického složení živcového porcelánu a kostního porcelánu na bázi hlinitanového cementu. U živcového porcelánu jako pojivo bylo využito kaolínu Sedlec Ia, proto výslednou krystalickou fází zastupuje mullit. Dále je vidět velké množství křemene. U střepe s využitím hlinitanového cementu byla převažující anortitová krystalická fáze a velké množství křemene. Dále je zastoupený korund a fosforečnan vápenatý.

7 Závěr

V dnešní době zmenšujících se nalezišť plastických surovin a zvyšujících se nároků na porcelánový střep se kostní porcelán na bázi hlinitanového cementu jeví jako potenciálně vhodný materiál. Tradiční kostní porcelán je křehký a snadno dochází k jeho poškrábání, proto není příliš vhodný pro výrobu užitkového porcelánového nádobí.

V teoretické části, kromě základní charakteristiky porcelánu a hlinitanového cementu, byly popsány vlivy hlinitanového cementu na keramický střep. Hlavní předností tohoto pojiva je rychlý nárůst počátečních pevností a vysoké pevnosti slinutého střepu po výpalu. Kostní popel s hlinitanovým cementem má vlivem výpalu tendenci vytvářet anortitovou krystalickou fázi. Porcelány na bázi anortitu vykazují obecně lepší mechanicko-fyzikální vlastnosti než tradiční porcelány na bázi mullitu. Dále byla vypracována metodika zkoušení porcelánového střepu.

V praktické části mé bakalářské práce však není potvrzeno zvýšení pevností kostního porcelánu výměnou kaolínu za hlinitanový cement. Zkušební vzorky mechanickými vlastnostmi nepřevyšovaly tradičně vyráběné kostní nebo živcové porcelány. Pozitivně je hodnocena pouze vysoká bělost a transparentnost tohoto nového materiálu. Mineralogickým rozborem byl dokázán vysoký obsah anortitové krystalické fáze. K zajištění vhodných hodnot nasákavosti a pórovitosti je třeba provádět výpal nad 1300 °C a to vede k vyšším výrobním nákladům. Z ekonomického hlediska je i nepříznivá vyšší cena cementu než kaolínu.

Cílem dalšího výzkumu by mělo být odstranění makroskopických trhlin vypáleného střepu kostního porcelánu na bázi hlinitanového cementu. Navrhuji upravit optimální dávku ztekuvadla, nebo změnit hmotnostní podíly jednotlivých složek.

8 Seznam použité literatury

- [1] PYTLÍK, Petr a Radomír SOKOLÁŘ. *Stavební keramika: Technologie, vlastnosti a využití*. Brno: CERM, 2002, 287 s. ISBN 80-720-4234-3.
- [2] Hanykýř V., Kutzendörfer J., *Technologie keramiky*, Silikátová svaz, Praha 2008, ISBN 978-80-86821-48-1
- [3] Xiaosu Cheng, Shanjun Ke, Qianghong Wang, Hui Wang, Anze Shui, Pingan Liu, Characterization of transparent glaze for single-crystalline anorthite porcelain, *Ceramics International*, Volume 38, Issue 6, August 2012, Pages 4901-4908, ISSN 0272-8842, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.081>.
(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884212001964>)
- [4] Halina Szklorzová, Theodor Staněk. *Vlastnosti směsí portlandského a hlinitanového cementu* [online]. Dostupné z:
<http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/sd2007-prednaska-hs-ts-portlandske-a-hlitanove-cementy.pdf>
- [5] ADÁMEK, J., aj. *Stavební materiály*. Skripta VUT. 1. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 1997. 205 s. ISBN 80-214-0631-3.
- [6] ČSN EN 14647 Hlinitanový cement – Složení, specifikace a kritéria shody. Praha: Český normalizační institut, 2006. 28 s.
- [7] Weon-Pil Tai, Kunio Kimura, Kazuhiko Jinnai, A new approach to anorthite porcelain bodies using nonplastic raw materials, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 22, Issue 4, April 2002, Pages 463-470, ISSN 0955-2219,
[http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00317-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00317-X).
(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095522190100317X>)
- [8] Valenta, L. *Keramická příručka*. Vydavatelství technické literatury. Horní Maršov 1999.
- [9] Sedlecký kaolín. *Kaolín Sedlec Ia* [online]. 2008
Dostupné z: (<http://www.sedlecky-kaolin.cz/cz/vyrobky-a-sluzby/kaolinsedlec-ia.htm>)
- [10] Sklopísek Střeleč. *Produkty* [online]. 2010
Dostupné z: (<http://www.glassand.eu/index.php?page=katalog#mikro>)

- [11] Kerneosinc. Product data sheet - Secar 71 [online]. 2006
Dostupné z: (<http://www.kerneosinc.com/pdfs/new/Secar71.pdf>)
- [12] Fosfa. *Hexametafosforečnan sodný* [online]. 2013
Dostupné z: (<http://web.fosfa.cz/cs/hexametafosforecnansodny/product.html?id=552&c=80>)
- [13] Institut geologického Hornicko-geologická fakulta, Katedra stavebních hmot a hornického stavitelství Fakulta stavební, Vysoká škola Báňská – Technická univerzita Ostrava. KERAMIKA [online]. Dostupné z: (<http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/keramika.html>)
- [14] Karfa Traoré, Tibo Siméon Kabré, Philippe Blanchart, Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix, *Ceramics International*, Volume 29, Issue 4, 2003, Pages 377-383, ISSN 0272-8842, [http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00148-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00148-7).
(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884202001487>)
- [15] S. Kurama, E. Ozel, The influence of different CaO source in the production of anorthite ceramics, *Ceramics International*, Volume 35, Issue 2, March 2009, Pages 827-830, ISSN 0272-8842, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.02.024>.
(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884208001454>)
- [16] Garry J.P Fleming, Omar Narayan, The effect of cement type and mixing on the bi-axial fracture strength of cemented aluminous core porcelain discs, *Dental Materials*, Volume 19, Issue 1, January 2003, Pages 69-76, ISSN 0109-5641, [http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641\(02\)00006-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641(02)00006-4).
(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0109564102000064>)
- [17] Karfa Traoré, Tibo Siméon Kabré, Philippe Blanchart, Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix, *Ceramics International*, Volume 29, Issue 4, 2003, Pages 377-383, ISSN 0272-8842, [http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00148-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00148-7).
(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884202001487>)
- [18] SOKOLÁŘ, Radomír a Lenka SMETANOVÁ. *Keramika – laboratoře*. [Skripta]. Brno, 2006, 120 s.
- [19] SOKOLÁŘ, Radomír. *Keramika* [Skripta]. Brno, 2006, 176 s.