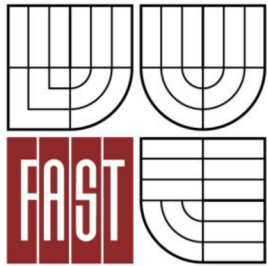


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A
DÍLCŮ

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

DŮSLEDKY TVORBY ANORTITU V KERAMICKÉM STŘEPU

RESULTS OF ANORTHITE CREATION IN CERAMIC BODY

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. KARLA BERÁNKOVÁ

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. RADOMÍR SOKOLÁŘ, Ph.D.

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

| | |
|--|--|
| Diplomant | Bc. Karla Beránková |
| Název | Důsledky tvorby anortitu v keramickém střepu |
| Vedoucí diplomové práce | doc. Ing. Radomír Sokolář, Ph.D. |
| Datum zadání diplomové práce | 31. 3. 2011 |
| Datum odevzdání diplomové práce | 13. 1. 2012 |
| V Brně dne 31. 3. 2011 | |

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

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

Podklady a literatura

- [1] Hanykýř, V.; Kutzendörfer, J. TECHNOLOGIE KERAMIKY, 1. vydání, Silikátový svaz: Praha, 2008.
- [2] Traoré, K; Kabré, T. S. Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix. *Ceramics International*, Volume 29, Issue 4, 2003, Pages 377-383.
- [3] Kurama, S.; Ozel, E. The influence of different CaO source in the production of anorthitenext term ceramics. *Ceramics International*, Volume 35, Issue 2, March 2009, Pages 827-830
- [4] Mergen, A.; Aslano, Z. Low-temperature fabrication of anorthitenext term ceramics from kaolinite and calcium carbonate with boron oxide addition. *Ceramics International*, Volume 29, Issue 6, 2003, Pages 667-670

Zásady pro vypracování

Výpal vápenatých keramických surovinových směsí s sebou přináší vznik nových fází, především vápenatého živce - anortitu. Cílem diplomové práce je posoudit existenci anortitu ve vypáleném střepu v závislosti na teplotě výpalu a obsahu CaO v surovinové směsi v kontextu s užitnými vlastnostmi střepu (pevnost, délkové změny pálením, pórovitost, součinitel délkové teplotní roztažnosti). V rámci laboratorních experimentů:

- použijte dva odlišné druhy keramických jíílů z hlediska obsahu SiO₂ (jíl B1 a 1574).
- použijte různé zdroje CaO v surovinové směsi (vápenec, vápenný hydrát, fluidní popílek) při jejich různém dávkování na základě výpočtu z fázového diagramu CaO - Al₂O₃ - SiO₂.

Předepsané přílohy

Licenční smlouva o zveřejňování vysokoškolských kvalifikačních prací

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

Abstrakt

Anortit je krystalická fáze keramického střepu. Vzniká při výpalu vápenatých keramických surovinových směsí. Tato práce se zabývá vlivem anortitu na výsledné vlastnosti keramického střepu, zejména pevnost v ohybu, pórovitost, smrštění, součinitel délkové teplotní roztažnosti. V práci se dále bude hodnotit vliv obsahu oxidu vápenatého a jeho zdroje, na užité vlastnosti keramického střepu. Jako zdroje CaO byl použit hydroxid vápenatý, uhličitan vápenatý a fluidní úletový popílek.

Klíčová slova

Anortit, gehlenit, oxid vápenatý, hydroxid vápenatý, vápenec, fluidní úletový popílek, krystalická fáze, pevnost v ohybu, součinitel délkové teplotní roztažnosti, pórovitost, RTG difrakce, smrštění.

Abstract

Anorthite is crystalline phase in the ceramic body. Is acquired on burning a mixture of calcium ceramic raw material. This work deals with the influence on the resulting properties of anorthite ceramic body, especially flexural strength, porosity, shrinkage, thermal expansion coefficient. And the influence of different CaO sources on the properties. As a source of CaO was used calcium carbonate, calcium hydroxide and fluid fly ash.

Keywords

Anorthite, gehlenite, calcium oxide, calcium hydroxide, calcite, fluid fly ash, crystalline phases, flexural strength, thermal expansion coefficient, porosity, X-Ray diffraction, shrinkage.

Bibliografická citace VŠKP

BERÁNKOVÁ, Karla. *Důsledky tvorby anortitu v keramickém střepu*. Brno, 2012. 87 s., 0 s. příl. Diplomová 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 diplomovou práci zpracoval(a) samostatně, a že jsem uvedl(a) všechny použité, informační zdroje.

V Brně dne 10.1.2012

.....
podpis autora

Obsah:

| | |
|--|----|
| 1. Úvod..... | 9 |
| 2. Cíl práce..... | 10 |
| 3. Teoretická část..... | 11 |
| 3.1. Anortit a jeho vliv na vlastnosti keramického střepu. | 11 |
| 3.2. Výpal [1] | 12 |
| 3.3. Tavení živců [1]..... | 13 |
| 3.4. Reakce probíhající při výpalu [1] | 14 |
| 3.5. Nový typ vysoce slinutého střepu na bázi anortitu [2] | 17 |
| 3.6. Vliv různých zdrojů CaO na vlastnosti keramického střepu [4]..... | 20 |
| 3.7. Gehlenit a anortit a jejich krystalizace z kaolínu a vápence [5] | 23 |
| 3.8. Použití odpadu z výroby papíru a jílu z různých zdrojů, jejich vliv na výrobu pórovinové anortitové keramiky [3]..... | 25 |
| 4. Praktická část..... | 27 |
| 4.1. Posuzované vlastnosti..... | 27 |
| 4.2. Charakteristika surovin..... | 27 |
| 4.2.1. B1 (LB-MINERALS s.r.o.) | 27 |
| 4.2.2. TON 1574 (Georg& Schneider GmbH u. Co. KG) | 27 |
| 4.2.3. Fluidní popílek (FFA) | 29 |
| 4.2.4. Uhličitan vápenatý (lach:ner) | 30 |
| 4.2.5. Hydroxid vápenatý (lach:ner)..... | 31 |
| 4.3. Obsah oxidů SiO ₂ a Al ₂ O ₃ v jílech po vyžhání: | 31 |
| 4.4. Stanovení množství CaCO ₃ , Ca(OH) ₂ a FFA přidávaného do surovinových směsí. | 32 |
| 4.5. Složení surovinových směsí..... | 44 |
| 4.6. Výroba vzorků | 46 |

| | |
|--|----|
| 4.6.1. Pracovní postup..... | 46 |
| 4.7. Značení vzorků..... | 50 |
| 4.8. Zkoušení vzorků..... | 51 |
| 4.9. Kontrola teploty výpalu pomocí PTCR..... | 51 |
| 5. Vyhodnocení | 53 |
| 5.1. Délkové změny sušením a pálením..... | 53 |
| 5.2. Objemová hmotnost v závislosti na teplotě | 58 |
| 5.3. Nasákavost keramického střepu v závislosti na teplotě | 63 |
| 5.4. Pórovitost keramického střepu v závislosti na teplotě | 65 |
| 5.5. Pevnost v ohybu..... | 68 |
| 5.6. RTG..... | 73 |
| 5.7. DKTA..... | 80 |
| 5.7.1. Výpočet součinitele délkové teplotní roztažnosti..... | 82 |
| 6. Závěr | 84 |
| 7. Použitá literatura: | 86 |
| 8. Seznam použitých zkratk a symbolů: | 87 |

1. Úvod

Keramické materiály jsou anorganické, nekovové, ve vodě těžko rozpustné a nejméně z 30 % krystalické. Keramické výrobky zpravidla vznikají tak, že se při pokojové teplotě ze surovinové směsi vytvarují tělesa, která získají své typické materiálové vlastnosti tepelným zpracováním nejčastěji při teplotách nad 800 °C. Tvarování se provádí ve zvláštních případech také při zvýšených teplotách z taveniny s následující krystalizací. [1]

Při výpalu vápenatých surovinových směsí vznikají nové fáze, především anortit, je to krystalická fáze, která na rozdíl od fáze skelné dosahuje mnohem vyšších pevností. Anortit tedy vytvrzuje střep a tím přináší vyšší mechanickou pevnost keramického výrobku. Pozitivní vlastnost je i nízký součinitel tepelné roztažnosti.

Tvorby anortitu se využívá i při výrobě vysoce slinutého střepu. Materiál obsahuje 72% krystalické fáze, z toho 52% anortit. Což zaručuje jeho výborné vlastnosti, což je pevnost v tahu za ohybu až 110 N.mm^{-2} a nasákavost 0,5%. Ideální dobou mletí a míchání surovinové směsi pro výrobu slinutého střepu je čas 48 hodin. A následný výpal na 1200 °C. [2]

Tato práce se zabývá především tvorbou anortitu, a jak jeho vznik ovlivňuje užité vlastnosti keramického střepu. Bude zjištěno, jaký vliv na výsledné vlastnosti bude mít použitý zdroj oxidu vápenatého, nebo odlišnost jílu, z kterých se vzorky budou vyrábět.

2. Cíl práce

Výpal vápenatých keramických surovinových směsí s sebou přináší vznik nových fází, především vápenatého živce – anortitu. Cílem diplomové práce je posoudit existenci anortitu ve vypáleném střepu v závislosti na teplotě výpalu a obsahu CaO v surovinové směsi v kontextu s užitnými vlastnostmi střepu (pevnost, délkové změny pálením, pórovitost, součinitel délkové teplotní roztažnosti).

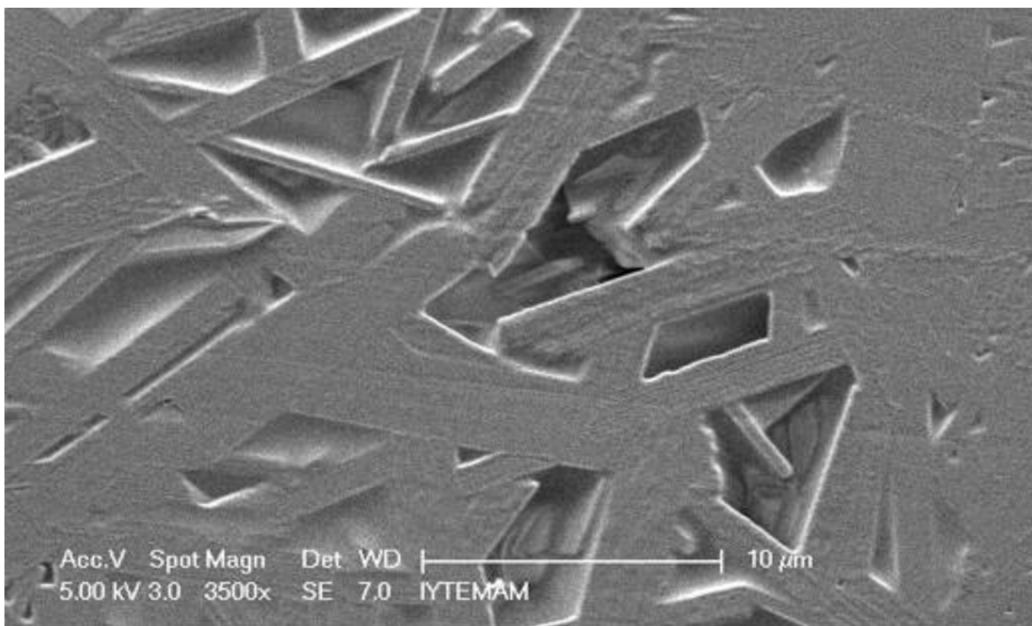
V rámci laboratorních experimentů:

- Byly použity dva druhy keramických jíílů, z hlediska obsahu SiO₂ (jíl B 1 a TON 1574).
- Byly použity různé zdroje CaO v surovinové směsi (vápenec, vápenný hydrát, fluidní popílek) při jejich různém dávkování na základě výpočtu z fázového diagramu CaO - Al₂O₃ – SiO₂.

3. Teoretická část

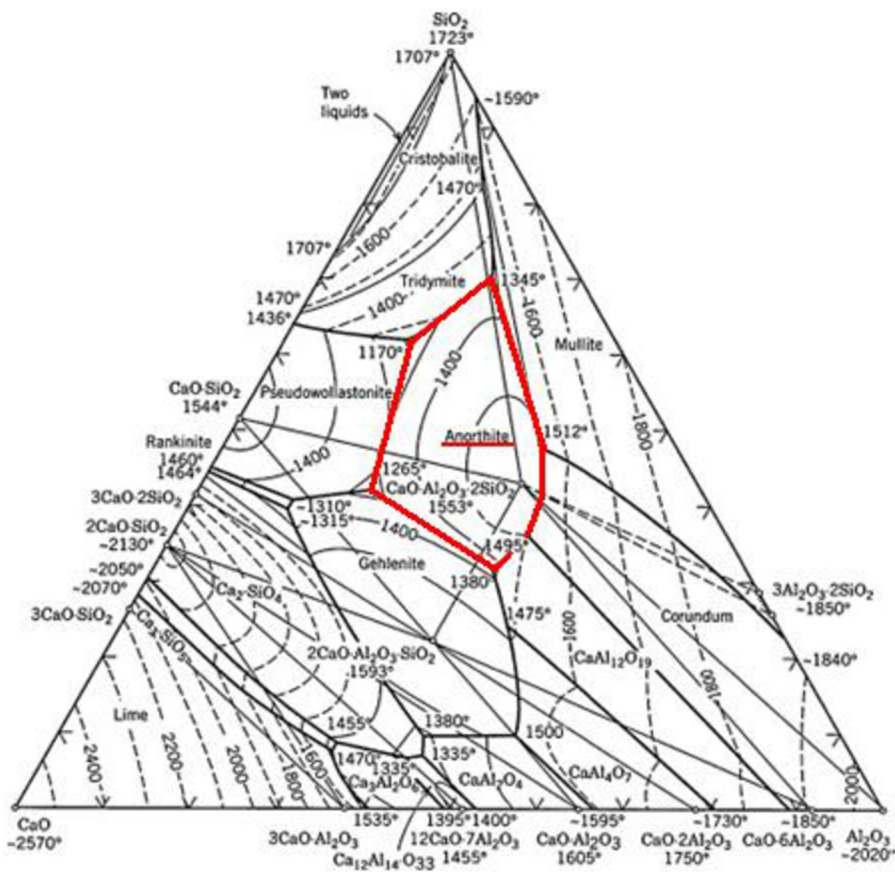
3.1. Anortit a jeho vliv na vlastnosti keramického střepeu.

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ nebo $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Anortit se v přírodě jako surovina pro keramiku nevyskytuje. Vzniká při výpalu surovin obsahující CaO . V keramickém střepeu tvoří krystalickou fázi, která má pozitivní vliv na vlastnosti, zejména pevnost.



Obr. 1. SEM obraz: Krystaly anortitu. [6]

Pro vznik anortitu musí být zvolen správný poměr oxidů CaO , Al_2O_3 , SiO_2 tak, aby se nacházel ve vyznačené oblasti v $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ fázovém diagramu v obrázku č. 2. Pokud jsou tyto podmínky splněny, při výpalu bude krystalizovat minerál anortit.



Obr. 2. CaO–Al₂O₃–SiO₂ fázový diagram s vyznačenou oblastí vzniku anortitu [6]

3.2. Výpal [1]

Výpal keramiky patří mezi základní procesy v technologii keramiky. Tělesa vytvarovaná ze směsí disperzních ve vodě nerozpustných anorganických, převážně nekovových materiálů získávají při výpalu své charakteristické vlastnosti. Významnou podmínkou je zachování tvaru těchto těles. Výpal je nákladný proces, podílí se 30 – 50 % na ceně výrobku. V energetické bilanci keramických výrobků představuje cca 60 % spotřeby energie.



Obr. 3. Tunelová pec pro kontinuální výrobu.

Výpal je tepelné zpracování keramického materiálu nebo vytvarovaného tělesa podle stanoveného režimu. Při výpalu probíhají na hraničních plochách částic materiálu procesy tvorby jeho mikrostruktury. Jsou spojeny s fyzikálními pochody i chemickými reakcemi. Dále umožňuje jejich modifikační přeměny, rekrytalizaci i růst nově vzniklých krystalů, tvorbu kapalné fáze, zhutňování a slinování materiálu.

3.3. Tavení živců [1]

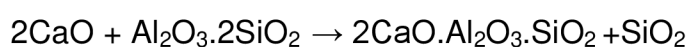
Vápenatý živec anortit se v praxi nepoužívá jako tavivo. Jeho teplota tání je příliš vysoká, tím by se zvýšila teplota výpalu a výroba by se stala nákladnou a neefektivní. V praxi jsou nejpoužívanější taviva živce draselné a sodné.

Tab. 1. Teploty tání živců.

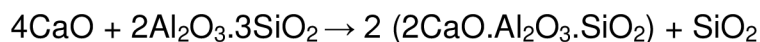
| Druh živce | Teplota tání t_m (°C) | Vzniklá fáze |
|--------------------------|-------------------------|-------------------|
| draselný živec, ortoklas | 1150 ± 20 | tavenina + leucit |
| draselný živec, leucit | 1686 ± 5 | tavenina |
| sodný živec, albit | 1118 ± 3 | tavenina |
| vápenatý živec, anortit | 1553 ± 2 | tavenina |

3.4. Reakce probíhající při výpalu [1]

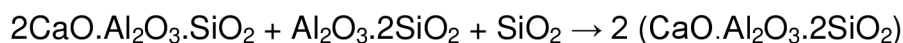
Při výpalu probíhají ve střepu pórovinových obkládaček chemické reakce v pevné fázi a keramický materiál získá své rozhodující vlastnosti. Velmi významnou reakcí, která proběhne ve střepu v intervalu teplot 450 až 600 ° C, je dehydroxidace kaolinitu (případně illitu), za vzniku metakaolinitu (ev. Dehydroxidovaného illitu) a vodní páry. Jestliže do této reakce není ukončeno vyhořívání organických látek ve střepu, vnesených např. pórovinovými jíly, mohou na vypalovaných výliscích vzniknout hnědožluté skvrny, tzv. zápary. Důsledkem dehydroxidace kaolinitu je smrštění materiálu a úbytek jeho hmotnosti. Další reakcí je vratná přeměna křemene při teplotě 573 ° C, která je spojena se změnou objemu křemenných zrn, ta však dosud nejsou pevně zakotvena ve střepu. Pokud by byl ve směsi taky přítomen montmorillonit, došlo by k jeho dehydroxidaci v teplotním intervalu 600 až 700 ° C. V teplotním intervalu 750 až 800 ° C začíná endotermní rozklad uhličitanu vápenatého. Jestliže je přítomen dolomit, začíná jeho rozklad již při 600 ° C. A dochází k zvětšování pórů, oxid uhličitý uniká ze střepu a tím se snižuje hmotnost vypalovaného tělesa. Vzniklý oxid vápenatý je velmi reaktivní a reaguje s metakaolinitem $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ na gehlenit $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$:



Při složitém vzniku stabilní krystalické fáze mulitu $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ z metakaolinitu je přechodnou krystalickou fází také tzv. spinelová fáze $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$. Také tato fáze reaguje s CaO na gehlenit podle rovnice:



Gehlenit je však termodynamicky nestabilní fází v tomto složení s vysokým přebytkem oxidu křemičitého a reaguje s dalšími složkami (metakaolinitem a oxidem křemičitým) na stabilní krystalickou sloučeninu anortit $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, např. podle rovnice:



Také vznikající mullit může reagovat s přítomným oxidem vápenatým jak na mezifázi gehlenit, tak na stabilní fází anortit, podle rovnic:

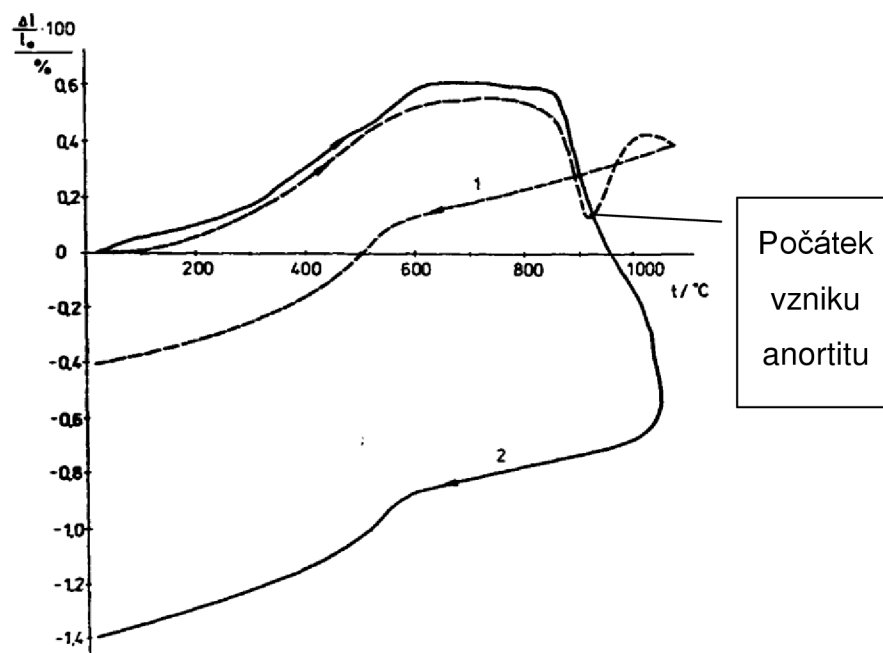


Reakce vzniku krystalické nestabilní mezifáze, gehlenitu, a stabilní fáze anortitu, jsou procesy spojené s nárůstem objemu materiálu. Tím se zastaví jeho smršťování vyvolané rozkladem metakaolinitu. Také křemen snižuje tendenci střepu k smršťování v tomto úseku výpalu. Současně se vytváří pevné spojení se zrny křemene. Vznikne oblast malých rozměrových změn. Křemen a anortit jsou potom také rozhodující fáze, které ovlivňují délkovou teplotní roztažnost obkládačkového střepu ve fázi chlazení a potom při použití, viz Tab. 2.

Tab. 2. Střední koeficient délkové teplotní roztažnosti.

| Střední koeficient délkové teplotní roztažnosti | Střep pórovinové obkládačky | Křemen | Anortit |
|--|-----------------------------|--------|---------|
| $A_{20-500^\circ\text{C}} \cdot 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ | 6,5 – 7,0 | 13,2 | 5,0 |

Vznik anortitu v keramickém střepe zlepšuje jeho vlastnosti z pohledu délkové teplotní roztažnosti. Při vzniku anortitu materiál nabývá objem a tím snižuje smrštění při výpalu.



Obr. 4. DKTA Vápenatá surovina křivka č. 1. při teplotě 900 °C je patrná tvorba anortitu. Křivka č. 2. surovina s nízkým obsahem CaO.

Jedna z nejspolehlivějších metod na zjištění teploty vzniku anortitu je DKTA analýza. Při počátku vzniku anortitu se zastaví smršťování vzorku. Při krystalizaci vzorek zvětšuje svůj objem. V křivce DKTA se tento jev projeví růstem délkových změn. V obr. 4. je tento úsek zřetelný.

3.5. Nový typ vysoce slinutého střeputu na bázi anortitu [2]

Nové složení keramického střeputu, které je založené na tvorbě krystalů anortitu, bylo vytvořeno k tomu, aby měl materiál potenciál pro výrobu keramického zboží s výbornými vlastnostmi. Takový materiál je definovaný jako extrémně tvrdý, vysoce hustý, neprostupný (s nasákavostí do 0.5% nebo menší) a má neglazovaný sklovitý keramický střeput, který se vyrábí rychlým pálením, v rozsahu teplot 1200–1230 °C. Lze z něj vyrábět imitace kamenů jako žula, mramor, pískovec, travertin, atd. s charakteristickými rysy podobnými tomuto lomové kameni. Tento keramický střeput byl využíván jako materiál pro výrobu dlaždic a obkladového materiálu pro venkovní plochy. Materiální koncepce této kameniny začaly v roce 1980 a nyní je snaha o zlepšení mechanických vlastností a estetického hlediska.

Typické složení keramického střeputu je tvořeno hlavně oxidy SiO_2 a Al_2O_3 . Dále může obsahovat v malém množství oxidy CaO , MgO , Na_2O , K_2O , a ZrO_2 . Spolu s tím se používají plastické i neplastické minerály. Obvykle je vyráběna z jílu, živce a křemene. Tepelným zpracováním se vytvoří fáze skelná a krystalická. Typická mikrostruktura standardního střeputu je složena v průměru z 55–65 % skelné fáze, 20–25 % křemene a 12–16 % mulitu. Může se přidávat korund nebo i zirkon za účelem stabilizace určité barvy a vytvrzení keramického střeputu.

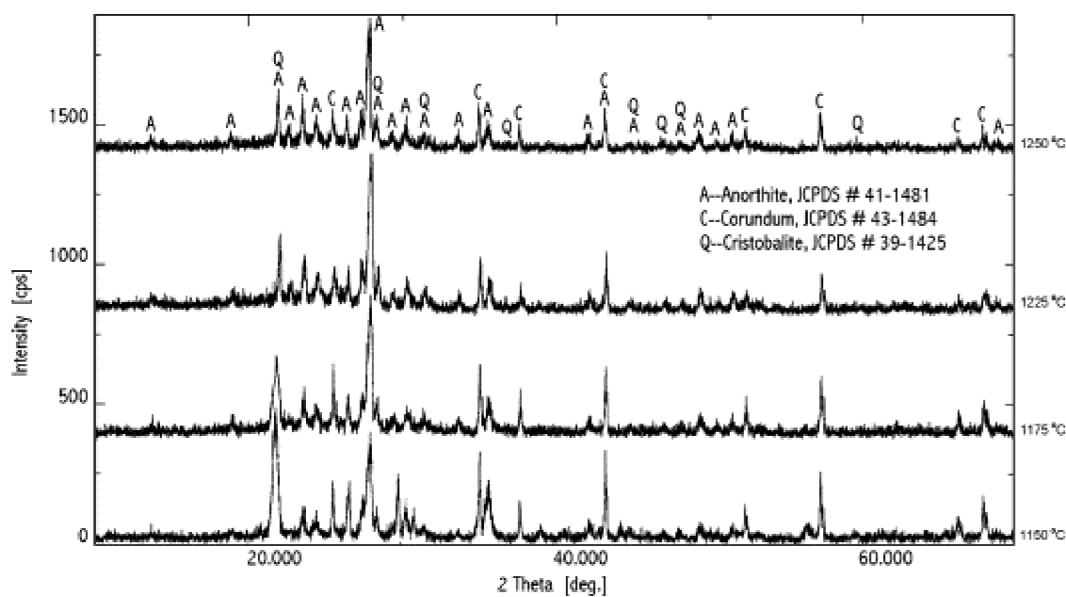
Typický střeput vysoce slinuté anortitové keramiky se skládá z oxidů, které jsou uvedené v Tab. 3.. Bylo nutné přidání hořčíku, při výpalu hořčík způsobuje snadnější skelnatění a zahuštění materiálu. Výchozí materiál měl složení ukázané v Tab. 3.. A chemické složení surovinové směsi je uvedeno v Tab. 4..

Tab. 3. Chemické složení výchozího materiálu.

| Oxid | SiO_2 | Al_2O_3 | CaO | TiO_2 | Fe_2O_3 | MgO | Na_2O | K_2O | zž |
|------|----------------|-------------------------|--------------|----------------|-------------------------|--------------|-----------------------|----------------------|------|
| % | 42,54 | 37,73 | 11,26 | 0,21 | 0,24 | 2,49 | 0,41 | 0,40 | 4,61 |

Tab. 4. Chemické složení surovinové směsi.

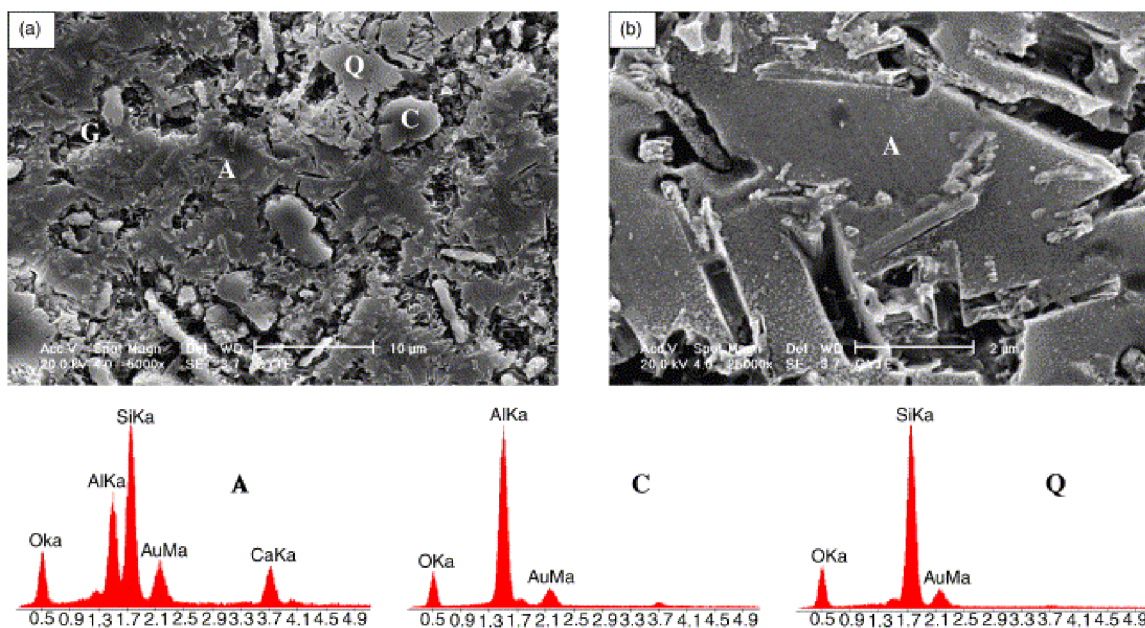
| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | zž |
|---|--------------------------------|------------------|-------|-------|-------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------|
| Wollastonit | 1,0 | 52,0 | 43,2 | 1,0 | 0,2 | 0,2 | 0,25 | - | 1,2 |
| Oxid hlinitý | 99,5 | 0,020 | - | - | 0,3 | - | 0,020 | 0,007 | 0,12 |
| Křemen | - | 99,0 | - | - | - | - | 0,05 | - | - |
| Jíl (Ukrajina) | 34,0 | 49,0 | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 1,2 | 1,6 | 1,3 | 12 |
| (MgCO ₃) ₄ ·Mg(OH) ₂ ·5H ₂ O | - | - | ≤0,75 | 40-45 | - | - | ≤0,002 | - | - |



Obr. 5. RTG vzorek vypálený na různé teploty ukazuje vznik fází anortit, korund a cristobalit označené A, C, Q, vznik v tomto pořadí.

RTG analýza byla uskutečněná na vzorku slinutém v 1225 °C. Bylo zjištěno, že tento materiál obsahoval 52% anortitu, 12% korundu, 8% cristobalitu a zbytek byla skelná fáze. Na rozdíl od konvenčních materiálů, který obsahuje asi 65 % skelné fáze (35 % krystalické fáze), anortitový střepek obsahuje jen 28 % skelné fáze (72 % krystalické fáze).

Dále je v obr. 5. zřetelná závislost tvorby nových fází na slinovací teplotě. U všech vzorků byla identifikovaná krystalická fáze v teplotním rozsahu od 1150-1250 °C nejvýznamnější fáze je anortit, cristobalit a korund. Intenzita vzniku anortitu se výrazně zvyšovala s rostoucí teplotou výpalu, zatím co u cristobalitu a korundu bylo zřetelné snížení tvorby.



Obr. 6. Mikrostruktura vzorku při výpalu na 1200 °C ukazující anortit, korund, cristobalit a skelnou fázi, jsou označeny A, C, Q, G. (a) Vysoce krystalická mikrostruktura, (b) typická zrna anortitu.

SEM obrazy dané v Obr. 6. prezentují vysoce krystalickou mikrostrukturu anortitové kameniny a typická zrna anortitu. Dále se zaměřuje na tvorbu krystalů anortitu, značený A, korundu, značený C, a cristobalit, značený Q.

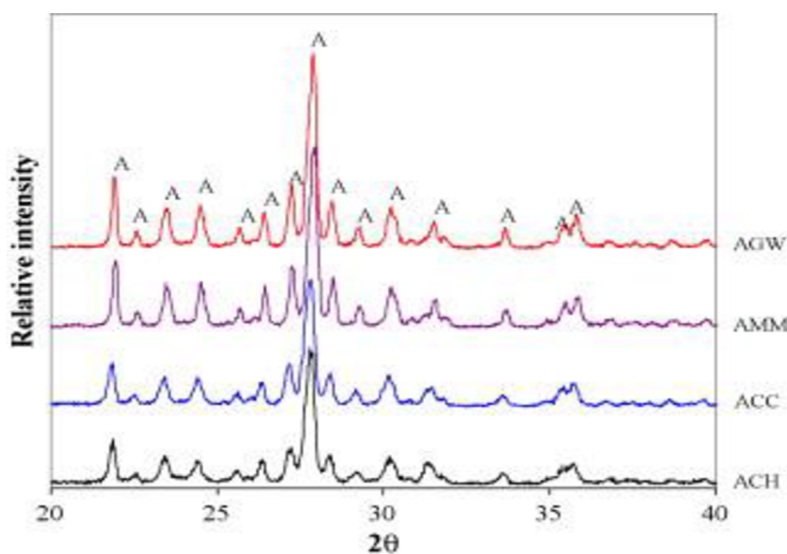
Získáním vysoce krystalické mikrostruktury založené na fázi anortitu, bylo získáno při výpalu na teplotu 1200–1230 °C. Při slinutí vznikala nepatrně pórovitá struktura, což mělo za následek zlepšení vlastností. Tento materiál je jedinečný svojí vysokou ohybovou pevností (až 110 N.mm⁻²) a velmi nízkou nasákavostí (0,5 %). Jak už bylo řečeno, nejvýznamnější fází je právě anortit a jeho obsah 52 %. Vzniklý materiál má mnohem lepší vlastnosti než konvenční keramika. Tento materiál by mohl být vyráběn bez technologických změn průmyslové výroby.

3.6. Vliv různých zdrojů CaO na vlastnosti keramického střepu [4]

Tab. 5. Jako zdroj CaO pro výrobu vzorků byl použit :

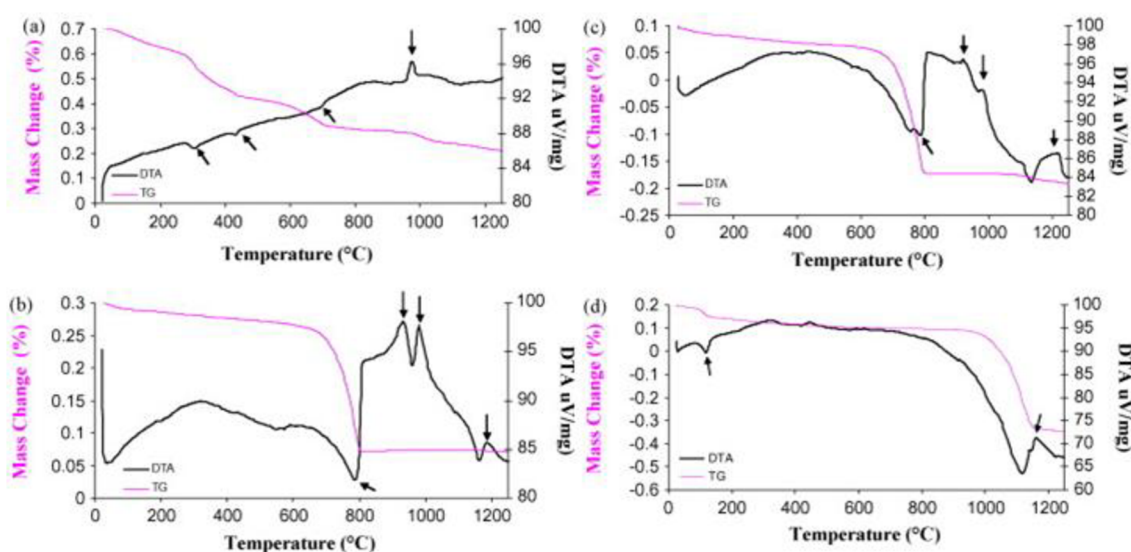
| Zdroj CaO | Zkratka |
|--------------------------|---------|
| Hydroxid vápenatý | ACH |
| Vápenec | ACC |
| Odpad z broušení vápence | AMM |
| Sádkartonový odpad | AGV |

A následně byl sledován vznik anortitu a některé vlastnosti, jako je pevnost a smršťování během výpalu.

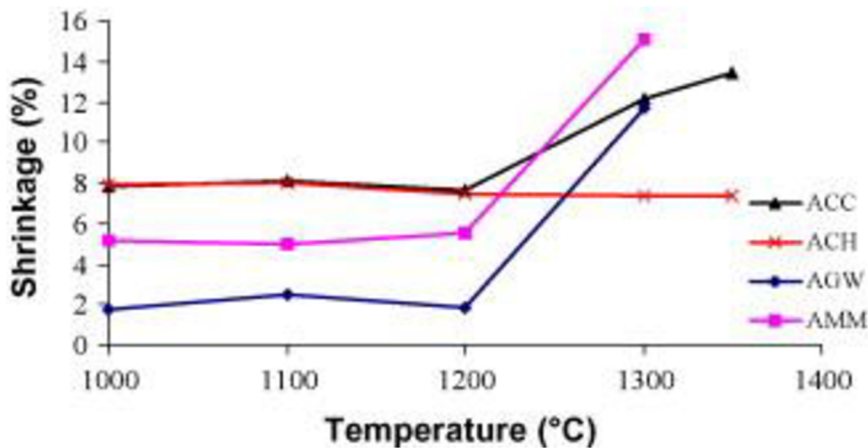


Obr. 7. RTG analýza všech vzorků vypálených na 1300 °C (A: anortit, L: LAS, G: gehlenit). Můžeme sledovat vznik anortitu u všech vzorků. Intenzita se liší poměrně málo.

DTA analýza vzorků je uvedena v obr. 8.. Můžeme pozorovat exotermní a endotermní reakce vzniklé použitím různého zdroje CaO. Na křivce vzorku ACH vidíme tři endotermní reakce a jednu exotermní reakci při teplotě 300, 450, 700 a 980 °C. Endotermní vrcholy jsou způsobeny dehydratací Ca(OH)_2 , zatímco exotermní vrchol je způsobený krystalizací gehlenitu a LAS. Podle výsledků z tepelné analýzy, kde ACC a AMM ukázali odlišné chování vzorků, než vzorek ACH. U těchto vzorků je vidět jeden exotermní vrchol a tři endotermní při teplotách 790, 950, 980 a 1200 °C. Endotermní reakce při teplotě 790 °C je způsobena rozložením CaCO_3 . Exotermní reakce při teplotě 950 °C představuje tvorbu gehlenitu. Při teplotě 980 °C se z gehlenitu tvoří $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Třetí exotermní reakce při teplotě 1200°C představuje krystalizaci anortitu. U vzorku AGW byla pozorována jedna reakce endotermní a jedna reakce exotermní. Endotermní reakce při 160 °C je přisuzována dehydrataci sádry. Exotermická reakce při teplotě 1170 °C odpovídá vzniku anortitu.

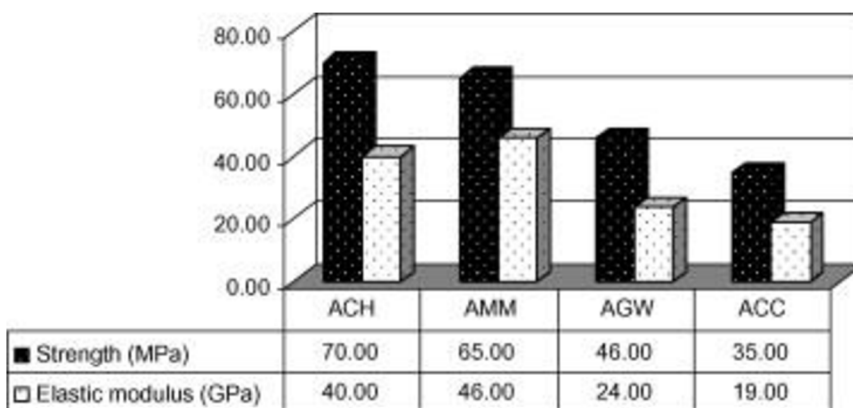


Obr. 8. DTA (a) ACH; (b) ACC; (c) AMM; (d) AGW.



Obr. 9. Smršťování vzorků v závislosti na teplotě při použití různých zdrojů CaO

Variety smršťování jsou vyneseny v obrázku č. 9. Zde můžeme vidět, že chování při procesu výpalu je podobné u vzorků ACC, AGW a AMM, kde se smrštění zvětšuje s růstem teploty. Zatímco vzorek ACH si během výpalu zachovává poměrně stejný objem, protože v tomto vzorku vzniká anortit při nižších teplotách než u ostatních vzorků.

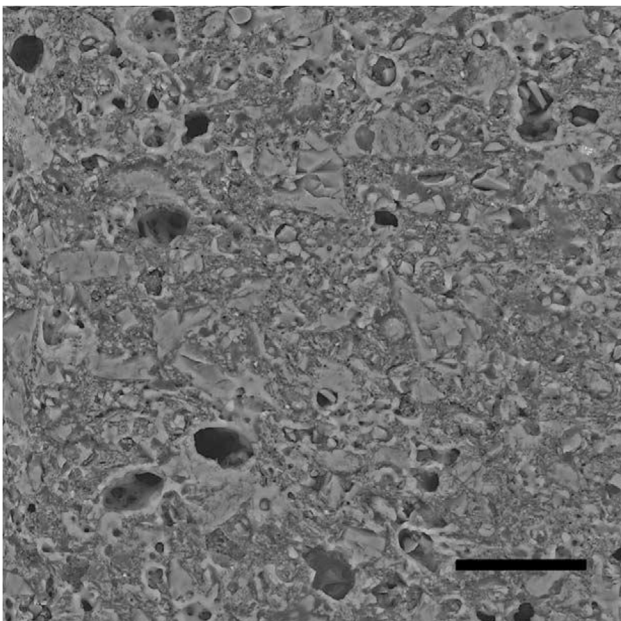


Obr. 10. Průměrná pevnost v tahu za ohybu a modul pružnosti u vzorků vypálených na 1300°C.

Pevnost vzorků je ovlivněna vznikem anortitu. Anortit je krystalická fáze, která má vyšší pevnost než fáze skelná. U vzorků ACH je pevnost 70 N.mm⁻². Ostatní vzorky mají nižší pevnost. Je to způsobeno odlišným zdrojem CaO. Zejména odchodu plynů CO₂ a SO₂ při rozkladu, což má vliv na hustotu vzorků, která se snižuje. U modulu pružnosti sledujeme stejný průběh jako u pevnosti.

3.7. Gehlenit a anortit a jejich krystalizace z kaolínu a vápence [5]

V této studii byl použit běžný kaolinitický jíl, který obsahuje malé množství železa. Železo obsažené v kaolinu má velký vliv na tepelné chování vzorku. Během tepelného přetvoření je pořadí reakcí krystalizace metakaolin, gehlenit, anortit. Výsledek z DSC analýzy ukazuje zvýšení aktivační energie při utváření gehlenitu a anortitu. Byl použit jíl a vápenec tak, aby byla získána specifická mikrostruktura (Obr. 11.) během slinování v relativně nízké teplotě (1100 °C). Anortit krystalizuje v křemičitano-hlinitanové matici a má za následek významné zvýšení mechanické pevnosti.

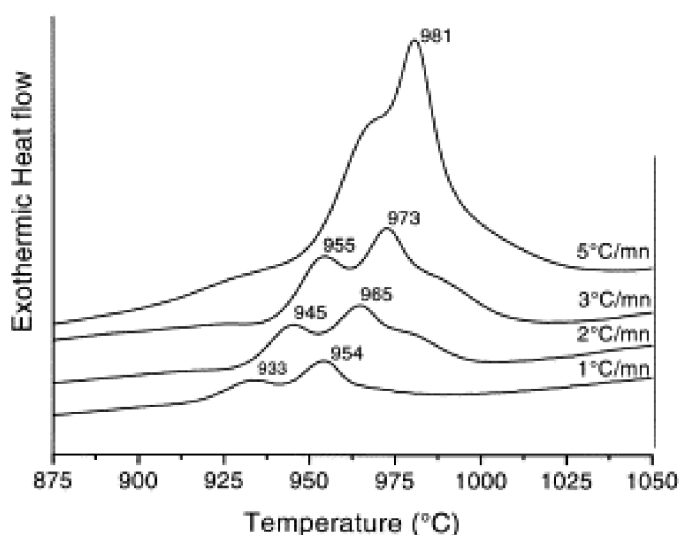


Obr. 11. Výsledek sledování rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM) materiálu slinutého při 1100°C

Je zřetelná krystalizace zrn rozptýlených v jemnozrnné pórovité matrici. Zrna jsou velmi velká ve srovnání se složkami matrice a dále jsou patrné póry o značné velikosti. RTG difrakční analýza tohoto materiálu signalizuje zřetelně převládající fázi anortitu. Morfologie a znovurozdělení rozptýlené fáze anortitu byla pozorována SEM- Skenování elektronovým rastrovacím mikroskopem (Obr. 11.). Je zřetelné, jak zrna pronikají skrz fázi matrice, která tvoří spojenou síť. Což přispívá k zvýšení pevnosti materiálu.

Tab. 6. Vliv intenzity zahřívání na počátek vzniku gehlenitu a anortitu.

| | | Transformační teplo (J/g) | | T _{vzniku} (°C) | |
|---|--------|---------------------------|---------|--------------------------|---------|
| | | Gehlenit | Anortit | Gehlenit | Anortit |
| 1 | °C/min | 19 ± 1 | 38 ± 1 | 933 | 954 |
| 2 | °C/min | 20 ± 1 | 39 ± 1 | 945 | 965 |
| 3 | °C/min | 22 ± 1 | 42 ± 1 | 955 | 973 |

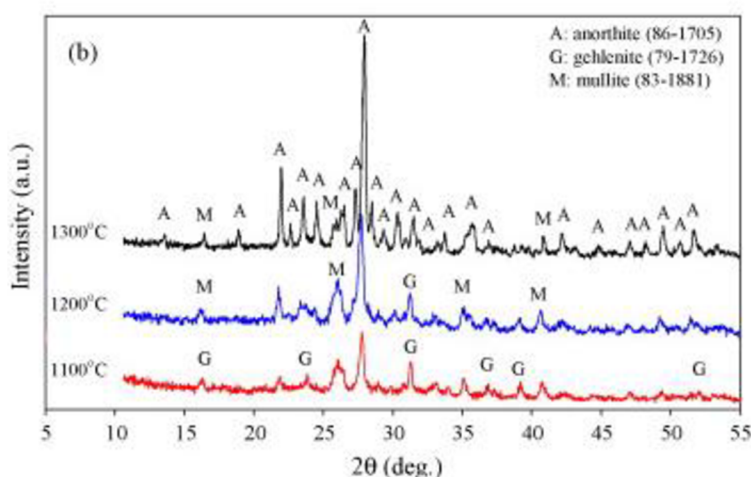


Obr. 12. DSC (Diferenční skenovací kalorimetrie-Differential scanning calorimetry) analýza vzorku při intenzitě zahřívání 1, 2, 3 a 5°C/min.

DSC analýza naznačuje zvýšení aktivační energie při utváření gehlenitu a anortitu. Podle DSC analýzy byl zřetelný vznik anortitu pomocí exotermní reakcí při teplotách okolo 950 °C. Pokud se zvyšovala teplota o 1°C/min první exotermní reakce při 933 °C naznačovala tvorbu gehlenitu. A druhá exotermní reakce naznačovala krystalizaci anortitu z gehlenitu při teplotě 954 °C. S rostoucí intenzitou zahřívání byl vznik anortitu patrný u vyšších teplot. Pokud se zvyšuje teplota o 5 °C/min, vznik anortitu se projevil až při teplotě 981°C.

3.8. Použití odpadu z výroby papíru a jílu z různých zdrojů, jejich vliv na výrobu pórovinové anortitové keramiky [3]

Pro tento experiment byl použit jíl obohacený hliníkem jako zdroj Al_2O_3 a SiO_2 . Zdrojem CaO byl odpad z výroby papíru (PPR- paper processing residues), který obsahoval uhličitan vápenatý a celulózová vlákna.



Obr. 13. RTG analýza vzorků z obohaceného jílu s obsahem PPR 30% vypálených na různé teploty

Pokud bylo do vzorku přidáno 30 % PPR a vzorky byly vypáleny na různé teploty, při teplotě 1100 °C nevznikal anortit, pouze gehlenit. Při vzrůstu teploty na 1200 °C byl zřetelný hlavně vznik mullitu, ale i počátek vzniku anortitu. Při výpalu na 1300 °C se projevil nárůst krystalizace anortitu, který výrazně převažoval nad ostatními fázemi.

Pórovinová keramika by mohla být využita pro výrobu lehkých anortitových žáruvzdorných cihel a izolačních žáruvzdorných hmot. Vyprodukovaná keramika v této studii by mohla najít aplikaci až do 1200 °C, jako ohnivzdorné záložní izolace pro průmyslové pece a elektrické pece pro průmysl a laboratoře. Výše mezerovitosti v těchto ohnivzdorných výrobcích může být až 60%. Pórovitá struktura byla způsobena přidavkem odpadu z výroby papíru, který při výpalu vyhoří.

4. Praktická část

4.1. Posuzované vlastnosti

- Délkové změny pálením
- Pórovitost (Zdánlivá pórovitost)
- Pevnost
- Součinitel délkové teplotní roztažnosti

4.2. Charakteristika surovin

4.2.1. B1 (LB-MINERALS s.r.o.)

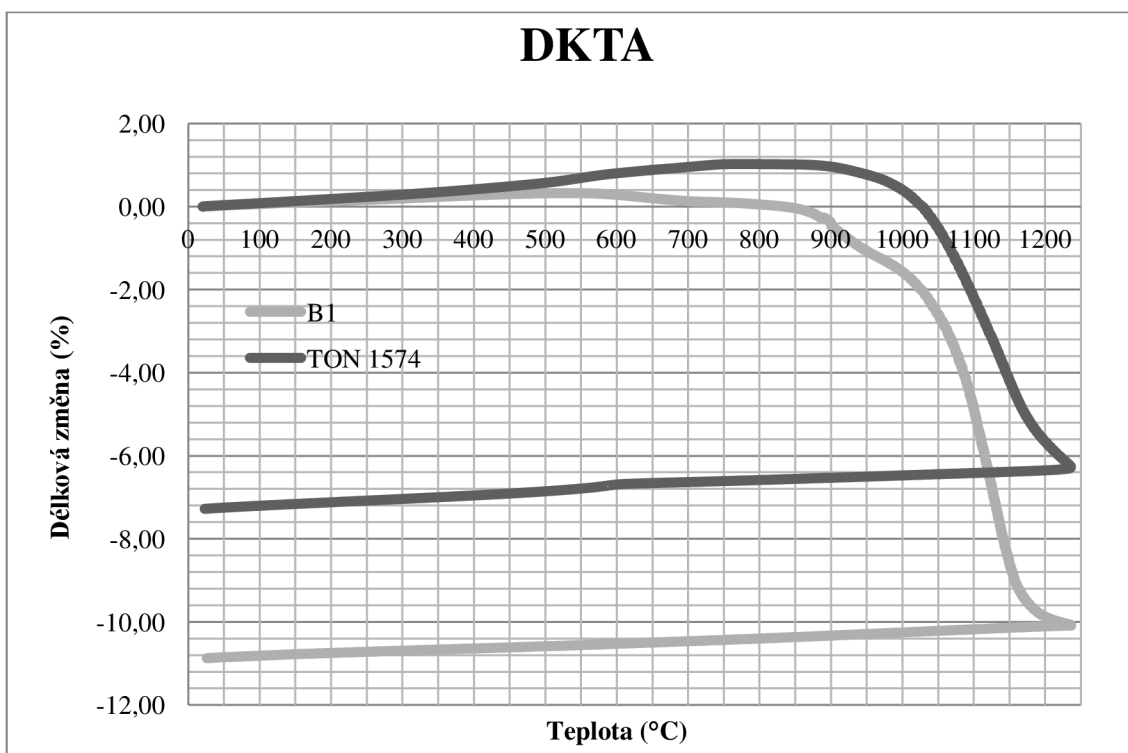
Jíl s vysokým obsahem kaolínu. Patří do skupiny žáruvzdorných jíků. Vyznačuje se velmi dobrou vazností a slínavostí. Běžně se používá k výrobě vysoce žáruvzdorných materiálů (1720 °C) např. šamot, k výrobě dlaždic a stavební kameniny. Je používán i jako korekční surovina v cihlářské výrobě tam, kde je důležitá mrazuvzdornost (výroba střešních tašek), právě pro své velmi dobré slinování při teplotách kolem 1000 °C. Jíl byl dodán upraven od dodavatele (sušený a mletý). Z mineralogického hlediska je jíl tvořen kaolinitem 65 %, illit-hydromuskovitem 25 %, illit-montmorillonitem 3 % a 5 % křemene.

4.2.2. TON 1574 (Georg& Schneider GmbH u. Co. KG)

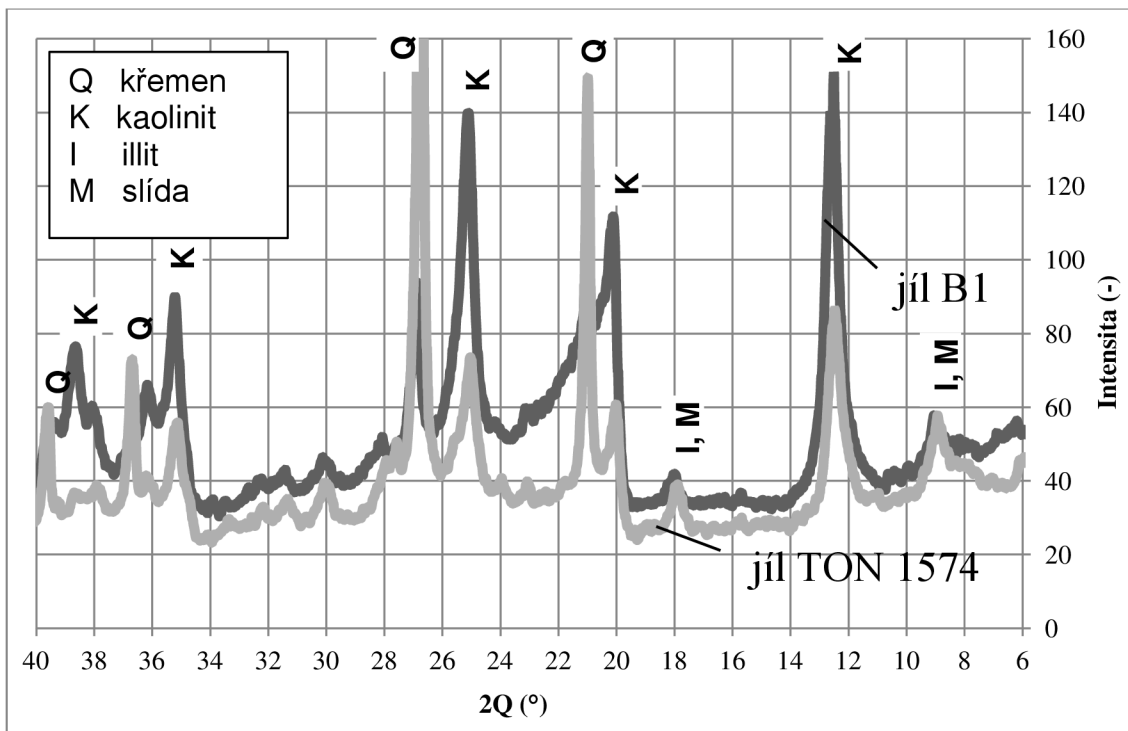
Kameninový jíl s vysokým obsahem křemene (72,90 %). Prokazuje obdobné vlastnosti jako jíl B1, kromě plastičnosti, která je kvůli obsahu křemene nižší. Jeho žáruvzdornost je menší (1570 °C). Nad 1200 °C hrozí nadýmání střepu. Výhodou jsou nižší rozměrové změny a deformace během výpalu i sušení. Vznik sekundární pórovitosti při výpalu nad 1200 °C, která je příčinou snížení délkových změn pálením. Jíl byl dodán upraven od dodavatele (sušený a mletý).

Tab. 7. Vlastnosti jílu:

| | B1 | | | | | TON 1574 | | | | |
|---|------|-------|-------|-------|------|----------|-------|-------|-------|-------|
| Množství záměsové vody (%) | 35,7 | | | | | 26,5 | | | | |
| Smrštění sušením (%) | -5,4 | | | | | -4,7 | | | | |
| Teplota slinutí (°C) | 1090 | | | | | 1170 | | | | |
| Žáruvzdornost (°C) | 1720 | | | | | 1570 | | | | |
| Teplota výpalu (°C) | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 |
| Smrštění (%) | -9,9 | -17,3 | -18,7 | -17,2 | -16 | -9,9 | -14,3 | -16,3 | -13,2 | -12,1 |
| Objemová hmotnost (kg.m ⁻³) | 1777 | 2388 | 2456 | 2463 | 2231 | 1886 | 2227 | 2375 | 1890 | 1645 |



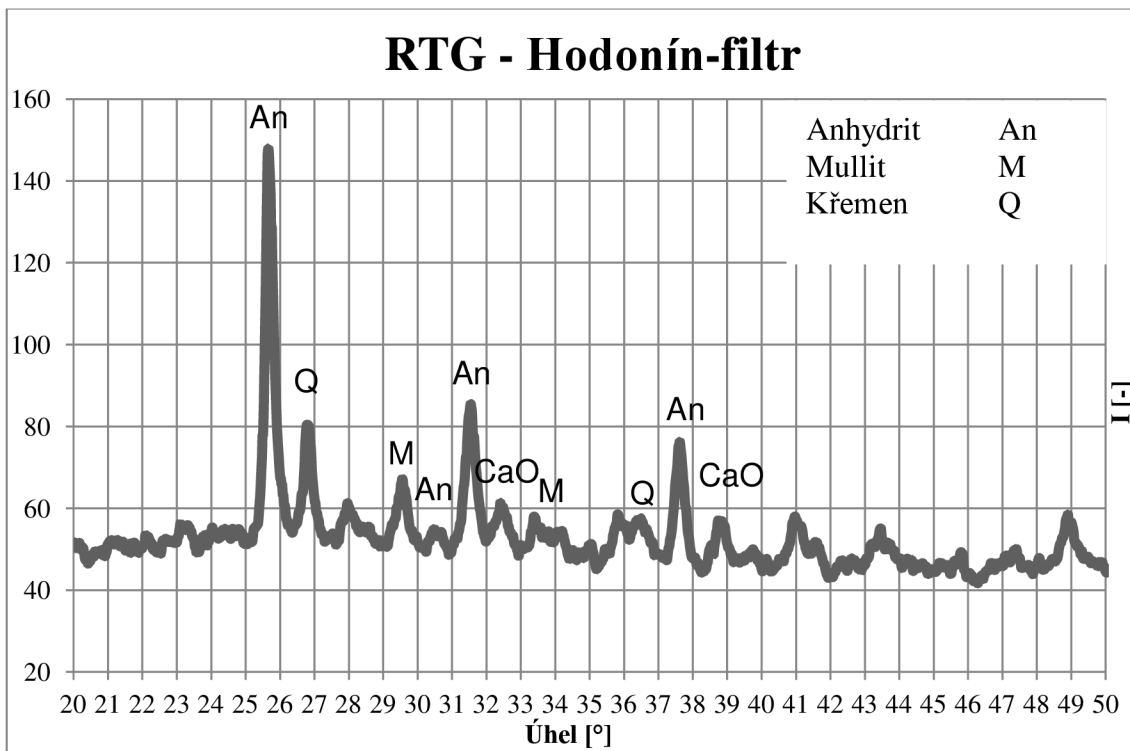
Graf 1. Dilatačně kontrakčně termická analýza jílu. U jílu B1 ve srovnání s jílem TON 1574 je patrné menší smrštění. Počátek slinování je u jílu TON 1574 při nižších teplotách než u jílu B1.



Graf 2. RTG diagram použitých jííl. Je vidět rozdílné mineralogické složení vybraných jííl.

4.2.3. Fluidní popílek (FFA)

Fluidní úletový popílek, který byl zachycen na filtrech v tepelné elektrárně Hodonín (ČEZ). Popílek je nejmenší frakce zbytku ze spalování uhlí o velikosti 0-1mm. Je to heterogenní materiál a jeho chemické složení je závislé na spalovaném uhlí v elektrárně. Tento popílek je šedé barvy a má velmi vysokou nasákavost.



Graf 3. RTG diagram: mineralogické složení popílku.

4.2.4. Uhličitan vápenatý (lach:ner)

Dále jen CaCO_3 je velmi čistá surovina, obsahuje až 99,5 % CaCO_3 . Je to bílá krystalická látka nerozpustná ve vodě. Při výpalu se při teplotě nad 825 °C se rozkládá podle rovnice:



Obsah CaCO_3 zde je 99 %, zbytek tvoří železo, olovo, chloridy a sírany, které budou pro zjednodušení zanedbány.

4.2.5. Hydroxid vápenatý (lach:ner)

Anorganická krystalická sloučenina je bílý prášek špatně rozpustný ve vodě. Jeho chemický vzorec je Ca(OH)_2 . Vyrábí se hašením CaO a rozkládá se při teplotě nad $580\text{ }^\circ\text{C}$ podle rovnice:



Obsahuje 96 % Ca(OH)_2 dále olovo max. 0,0002 %, látky nesráž. $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a látky nerozpustné HCl . Tyto složky budou v následujícím výpočtu pro zjednodušení zanedbány.

Tab. 8. Chemické složení surovin:

| Jíl | SiO_2 | Al_2O_3 | CaO | Fe_2O_3 | TiO_2 | MgO | K_2O | Na_2O | zž |
|-------------------------------------|----------------|-------------------------|--------------|-------------------------|----------------|--------------|----------------------|-----------------------|-------|
| B1 | 48,60 | 33,84 | 0,28 | 2,57 | 0,83 | 0,36 | 1,98 | 0,10 | 11,25 |
| TON 1574 | 72,90 | 20,90 | 0,20 | 1,70 | 1,70 | 0,30 | 2,00 | 0,30 | 5,10 |
| FFA | 29,1 | 17,7 | 25,9 | 2,7 | 0,5 | 2,6 | 0,7 | 0,3 | 4,8 |
| CaCO_3 | - | - | 56,0 | - | - | - | - | - | 44,0 |
| Ca(OH)_2 | - | - | 75,44 | - | - | - | - | - | 24,56 |

4.3. Obsah oxidů SiO_2 a Al_2O_3 v jílech po vyžhání:

Nejprve byl stanoven obsah oxidů SiO_2 a Al_2O_3 po vyžhání. Tyto hodnoty budou dále potřeba pro výpočet obsahu CaO .

B1

$$\text{SiO}_2 = \left(\frac{\text{SiO}_2}{100 - \text{zž}} \right) * 100$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \left(\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{100 - \text{zž}} \right) * 100$$

$$\text{SiO}_2 = \left(\frac{48,60}{100 - 11,25} \right) * 100$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \left(\frac{33,84}{100 - 11,25} \right) * 100$$

$$\text{SiO}_2 = 54,8 \text{ dílků}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 38,1 \text{ dílků}$$

$$54,8 + 38,1 = \mathbf{92,9} \text{ dílků} = 100 \%$$

$$\text{SiO}_2 = \frac{100}{92,9} * 100$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{100}{92,9} * 100$$

$$\underline{\text{SiO}_2 = 59,0 \%}$$

$$\underline{\text{Al}_2\text{O}_3 = 41,0 \%}$$

TON 1574

$$\text{SiO}_2 = \left(\frac{\text{SiO}_2}{100 - z\dot{z}} \right) * 100$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \left(\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{100 - z\dot{z}} \right) * 100$$

$$\text{SiO}_2 = \left(\frac{72,9}{100 - 5,1} \right) * 100$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \left(\frac{20,9}{100 - 5,1} \right) * 100$$

$$\text{SiO}_2 = 76,8 \text{ dílků}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 22,0 \text{ dílků}$$

$$76,8 + 22,0 = \mathbf{98,8} \text{ dílků} = 100 \%$$

$$\underline{\text{SiO}_2 = 77,7 \%}$$

$$\underline{\text{Al}_2\text{O}_3 = 22,3 \%}$$

V pro zjednodušení ostatní oxidy byly zanedbány.

4.4. Stanovení množství CaCO_3 , Ca(OH)_2 a FFA přidávaného do surovinových směsí.

Výpočet byl proveden na obsah 20 % CaO ve vyžíhaném stavu. Nejprve byl zjištěn poměr CaO k obsahu oxidů Al_2O_3 a SiO_2 (pro B1 = 92,9 a TON 1574 = 98,8) po vyžíhání. Dále se poměry zvýšily o ztráty žíháním a zjistil se tak procentuální poměr zdroje CaO k určenému jílu.

B1 + CaCO₃

CaO = 20 %

B1 = 80 %

CaO = 20 dílků

B1 = ? dílků

$$B1 = \left\{ \left(\frac{100-92,9}{100} \right) + 1 \right\} * 80$$

B1 = 85,7 dílků

$$20 + 85,7 = 105,68 \text{ dílků} = 100 \%$$

$$CaO = \frac{100}{105,68} * 20$$

$$B1 = \frac{100}{105,68} * 85,7$$

CaO = 18,9 %

B1 = 81,11 %

CaCO₃**B1**

zž = 44 %

zž = 11,25 %

CaCO₃ = ? %

B1 = ? %

$$CaCO_3 = \left(\frac{18,9}{100-44} \right) * 100$$

$$B1 = \left(\frac{81,11}{100-11,25} \right) * 100$$

CaCO₃ = 33,8 dílků

B1 = 91,4 dílků

$$33,8 + 91,4 = 125,1 \text{ dílků} = 100 \%$$

$$CaCO_3 = \frac{100}{125,1} * 33,8$$

$$B1 = \frac{100}{125,1} * 91,4$$

CaCO₃ = 27,0 %

B1 = 73,0 %

Plastická složka = 60 %

$$\text{CaCO}_3 = \frac{27,0}{73,0} * 60,0$$

$$\text{B1} = 60 \%$$

$$\text{CaCO}_3 = 22,2 \%$$

Neplastická složka = 40 %

$$\text{CaCO}_3 = 18,9 \%$$

$$\text{VB1} = 81,1 \%$$

$$\text{zž} = 44 \%$$

$$\text{zž} = 0 \%$$

$$\text{CaCO}_3 = 33,8 \text{ dílků}$$

$$\text{VB1} = 81,1 \text{ dílků}$$

$$33,8 + 81,1 = 114,8 \text{ dílků} = 100 \%$$

$$\text{CaCO}_3 = \frac{100}{114,8} * 33,8$$

$$\text{VB1} = \frac{100}{114,8} * 81,1$$

$$\text{CaCO}_3 = 29,4 \%$$

$$\text{VB1} = 70,6 \%$$

Potřeba 22,2 % na plastickou složku

$$40 - 22,2 = \text{zbytek } 17,8 \%$$

$$\text{CaCO}_3 = 17,8 * \frac{29,4}{100}$$

$$\text{VB1} = 17,8 * \frac{70,6}{100}$$

$$\text{CaCO}_3 = 5,2 \%$$

$$\text{VB1} = 12,6 \%$$

Tab. 9. Obsah složek surovinové směsi pro 13 % CaO při použití CaCO₃

| Jíl B1 | Surový stav | VypálenáB1 | | | dílků | % | zž % | | dílků | % | |
|--------------------------------|-------------|------------|-------|----|-------|---------|----------|-------|-------------------|-------|----------|
| SiO ₂ | 48,6 | 54,8 | CaO % | 13 | CaO | 13,0 | 12,2 | 44 | CaCO ₃ | 21,9 | 18,1 |
| Al ₂ O ₃ | 33,84 | 38,1 | B 1 | 87 | VB1 | 93,2 | 87,8 | 11,25 | B1 | 98,9 | 81,9 |
| | 82,44 | 92,9 | | | | 106,177 | 0,941824 | | | 120,7 | 0,828198 |

| Plast.sl. | % B1 | ? % CaCO ₃ | | | CaO | | 12,2 | 44 | CaCO ₃ | 21,9 | 19,9 |
|-----------|------|-----------------------|--|--|-----|--|------|----|-------------------|-------|----------|
| | 60 | 13,3 | | | VB1 | | 87,8 | 0 | VB1 | 87,8 | 80,1 |
| | | | | | | | | | | 109,6 | 0,912242 |

| Neplast.sl. | % | % CaCO ₃ | zbytek | CaCO ₃ | VB1 | podíl | Nepl.sl. | |
|-------------|----|---------------------|--------|-------------------|------|-------|-------------------|--------|
| | 40 | 13,3 | 26,7 | 19,9 | - | 5,3 | 40,0 | = 40% |
| | | | | - | 80,1 | 21,4 | CaCO ₃ | = 18,6 |
| | | | | | | | VTON | = 21,4 |

Tab. 10. Obsah složek surovinové směsi pro 17 % CaO

| Jíl B1 | Surový stav | VypálenáB1 | | | dílků | % | zž % | | dílků | % | |
|--------------------------------|-------------|------------|-------|----|-------|---------|----------|-------|-------------------|-------|----------|
| SiO ₂ | 48,6 | 54,8 | CaO % | 17 | CaO | 17,0 | 16,1 | 44 | CaCO ₃ | 28,7 | 23,3 |
| Al ₂ O ₃ | 33,84 | 38,1 | B 1 | 83 | VB1 | 88,9 | 83,9 | 11,25 | B1 | 94,6 | 76,7 |
| | 82,44 | 92,9 | | | | 105,893 | 0,944349 | | | 123,3 | 0,811327 |

| Plast.sl. | % B1 | ? % CaCO ₃ | | | CaO | | 16,1 | 44 | CaCO ₃ | 28,7 | 25,5 |
|-----------|------|-----------------------|--|--|-----|--|------|----|-------------------|-------|----------|
| | 60 | 18,2 | | | VB1 | | 83,9 | 0 | VB1 | 83,9 | 74,5 |
| | | | | | | | | | | 112,6 | 0,887991 |

| Neplast.sl. | % | % CaCO ₃ | zbytek | CaCO ₃ | VB1 | podíl | Nepl.sl. | |
|-------------|----|---------------------|--------|-------------------|------|-------|-------------------|--------|
| | 40 | 18,2 | 21,8 | 25,5 | - | 5,6 | 40,0 | = 40% |
| | | | | - | 74,5 | 16,3 | CaCO ₃ | = 23,7 |
| | | | | | | | VTON | = 16,3 |

Tab. 11. Obsah složek surovinové směsi pro 20 % CaO při použití CaCO₃

| Jíl B1 | Surový stav | VypálenáB1 | | | dílků | % | zž % | | dílků | % | |
|--------------------------------|-------------|------------|-------|----|-------|--------|----------|-------|-------------------|-------|----------|
| SiO ₂ | 48,6 | 54,8 | CaO % | 20 | CaO | 20,0 | 18,9 | 44 | CaCO ₃ | 33,8 | 27,0 |
| Al ₂ O ₃ | 33,84 | 38,1 | B 1 | 80 | VB1 | 85,7 | 81,1 | 11,25 | B1 | 91,4 | 73,0 |
| | 82,44 | 92,9 | | | | 105,68 | 0,946253 | | | 125,1 | 0,799062 |

| Plast.sl. | % B1 | ? % CaCO ₃ | | | CaO | - | 18,9 | 44 | CaCO ₃ | 33,8 | 29,4 |
|-----------|------|-----------------------|--|--|-----|---|------|----|-------------------|-------|----------|
| | 60 | 22,2 | | | VB1 | - | 81,1 | 0 | VB1 | 81,1 | 70,6 |
| | | | | | | | | | | 114,9 | 0,870552 |

| Neplast.sl. | % | % CaCO ₃ | zbytek | CaCO ₃ | VB1 | podíl | Nepl.sl. | |
|-------------|----|---------------------|--------|-------------------|------|-------|-------------------|--------|
| | 40 | 22,2 | 17,8 | 29,4 | - | 5,2 | 40,0 | = 40% |
| | | | | - | 70,6 | 12,6 | CaCO ₃ | = 27,4 |
| | | | | | | | VB1 | = 12,6 |

Tab. 12. Obsah složek surovinové směsi pro 31 % CaO při použití CaCO₃

| Jíl B1 | Surový stav | Vypálená B1 |
|--------------------------------|-------------|-------------|
| SiO ₂ | 48,6 | 54,8 |
| Al ₂ O ₃ | 33,84 | 38,1 |
| | 82,44 | 92,9 |

| | | | dílků | % | zž % | | | |
|-------|----|-----|---------|----------|-------|-------------------|----------|------|
| CaO % | 31 | CaO | 31,0 | 29,6 | 44 | CaCO ₃ | 52,8 | 39,9 |
| B 1 | 69 | VB1 | 73,9 | 70,4 | 11,25 | B1 | 79,4 | 60,1 |
| | | | 104,899 | 0,953298 | | | | |
| | | | | | | 132,1 | 0,756718 | |

| Plast.sl. | % B1 | ? % CaCO ₃ |
|-----------|------|-----------------------|
| | 60 | 39,9 |

| CaO | | 29,6 | 44 | CaCO ₃ | 52,8 | 42,8 |
|-----|--|------|----|-------------------|-------|----------|
| VB1 | | 70,4 | 0 | VB1 | 70,4 | 57,2 |
| | | | | | 123,2 | 0,811559 |

| Neplast.sl. | % | % CaCO ₃ | zbytek | CaCO ₃ | VB1 | podíl |
|-------------|----|---------------------|--------|-------------------|------|-------|
| | 40 | 39,9 | 0,1 | 42,8 | - | 0,0 |
| | | | | - | 57,2 | 0,1 |

| Nepl.sl. | = | |
|-------------------|---|------|
| 40,0 | = | 40% |
| CaCO ₃ | = | 39,9 |
| VTON | = | 0,1 |

B1 + Ca(OH)₂

Ca(OH)₂

$$zž = 24,56 \%$$

$$\text{Ca(OH)}_2 = ? \%$$

$$\text{Ca(OH)}_2 = \left(\frac{18,9}{100 - 24,56} \right) * 100$$

$$\text{Ca(OH)}_2 = 25,1 \text{ dílků}$$

$$25,1 + 91,4 = 116,4 \text{ dílků} = 100 \%$$

$$\text{Ca(OH)}_2 = \frac{100}{116,4} * 25,1$$

$$\text{Ca(OH)}_2 = 21,5 \%$$

Plastická složka = 60 %

$$\text{Ca(OH)}_2 = \frac{21,5}{78,5} * 60$$

$$\text{Ca(OH)}_2 = 16,5 \%$$

B1

$$zž = 11,25 \%$$

$$\text{B1} = ? \%$$

$$\text{B1} = \left(\frac{81,11}{100 - 11,25} \right) * 100$$

$$\text{B1} = 91,4 \text{ dílků}$$

$$\text{B1} = \frac{100}{116,4} * 91,4$$

$$\text{B1} = 78,5 \%$$

$$\text{B1} = 60 \%$$

Neplastická složka = 40 %

$$\text{Ca(OH)}_2 = 18,9 \%$$

$$\text{VB1} = 81,1 \%$$

$$\text{zž} = 24,56 \%$$

$$\text{zž} = 0 \%$$

$$\text{Ca(OH)}_2 = 25,1 \text{ dílků}$$

$$\text{VB1} = 81,1 \text{ dílků}$$

$$25,1 + 81,1 = 106,2 \text{ dílků} = 100 \%$$

$$\text{Ca(OH)}_2 = \frac{100}{106,2} * 25,1$$

$$\text{VB1} = \frac{100}{106,2} * 81,1$$

$$\text{Ca(OH)}_2 = 23,6 \%$$

$$\text{VB1} = 76,4 \%$$

Potřeba 16,5 % na plastickou složku

$$40 - 15,3 = \text{zbytek } 23,5 \%$$

$$\text{Ca(OH)}_2 = 23,5 * \frac{23,6}{100}$$

$$\text{VB1} = 23,5 * \frac{76,4}{100}$$

$$\text{Ca(OH)}_2 = 5,6 \%$$

$$\text{VB1} = 18,0 \%$$

Tab. 13. Obsah složek surovinové směsi pro 19 % CaO při použití Ca(OH)₂

| Jíl B1 | Surový stav | Vypálená B1 |
|--------------------------------|-------------|-------------|
| SiO ₂ | 48,6 | 54,8 |
| Al ₂ O ₃ | 33,84 | 38,1 |
| | 82,44 | 92,9 |

| | | dílků | % | zž % | | | dílků | % |
|-------|----|-------|---------|----------|-------|---------------------|-------|----------|
| CaO % | 19 | CaO | 19,0 | 18,0 | 24,56 | Ca(OH) ₂ | 23,8 | 20,5 |
| B1 | 81 | VB1 | 86,8 | 82,0 | 11,25 | B1 | 92,4 | 79,5 |
| | | | 105,751 | 0,945618 | | | 116,2 | 0,860232 |

| Plast.sl. | % B1 | ? %Ca(OH) ₂ |
|-----------|------|------------------------|
| | 60 | 15,5 |

| | | | | | | |
|-----|--|------|----|---------------------|-------|---------|
| CaO | | 18,0 | 44 | Ca(OH) ₂ | 23,8 | 22,5 |
| VB1 | | 82,0 | 0 | VB1 | 82,0 | 77,5 |
| | | | | | 105,8 | 0,94474 |

| Neplast.sl. | % | % Ca(OH) ₂ | zbytek | Ca(OH) ₂ | VB1 | podíl |
|-------------|----|-----------------------|--------|---------------------|------|-------|
| | 40 | 15,5 | 24,5 | 22,5 | - | 5,5 |
| | | | | - | 77,5 | 19,0 |

| Nepl.sl. | = | |
|---------------------|---|------|
| 40,0 | = | 40% |
| Ca(OH) ₂ | = | 21,0 |
| VB1 | = | 19,0 |

Tab. 14. Obsah složek surovinové směsi pro 20 % CaO při použití Ca(OH)₂

| Jíl B1 | Surový stav | Vypálená B1 | | | dílků | % | zž % | | dílků | % | |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------|----|-------|--------|----------|-------|---------------------|-------|----------|
| SiO ₂ | 48,6 | 54,8 | CaO % | 20 | CaO | 20,0 | 18,9 | 24,56 | Ca(OH) ₂ | 25,1 | 21,5 |
| Al ₂ O ₃ | 33,84 | 38,1 | B1 | 80 | VB1 | 85,7 | 81,1 | 11,25 | B1 | 91,4 | 78,5 |
| | 82,44 | 92,9 | | | | 105,68 | 0,946253 | | | 116,4 | 0,858824 |

| Plast.sl. | % B1 | ? %Ca(OH) ₂ | | | CaO | | 18,9 | 44 | Ca(OH) ₂ | 25,1 | 23,6 |
|-----------|------|------------------------|-----|--|-----|------|------|-----|---------------------|----------|------|
| | 60 | 16,5 | VB1 | | | 81,1 | 0 | VB1 | 81,1 | 76,4 | |
| | | | | | | | | | 106,2 | 0,941964 | |

| Neplast.sl. | % | % Ca(OH) ₂ | zbytek | Ca(OH) ₂ | VB1 | podíl | | | Nepl.sl. | | |
|-------------|----|-----------------------|--------|---------------------|------|-------|--|--|---------------------|---|------|
| | 40 | 16,5 | 23,5 | 23,6 | - | 5,6 | | | 40,0 | = | 40% |
| | | | | - | 76,4 | 18,0 | | | Ca(OH) ₂ | = | 22,0 |
| | | | | | | | | | VB1 | = | 18,0 |

B1 + FFA

Při dávkování popílku jako zdroje CaO byly brány v úvahu ztráty žíháním 74,1 %, stanovený obsah CaO v surovinové směsi byl 17 %. Pro výpočet byl použit předcházející postup.

Tab. 15. Obsah složek surovinové směsi pro 17 % CaO při použití FFA

| Jíl B1 | Surový stav | Vypálená B1 | | | dílků | % | zž % | | dílků | % | |
|--------------------------------|-------------|-------------|-----|----|-------|---------|----------|-------|-------|-------|----------|
| SiO ₂ | 48,6 | 54,8 | FFA | 17 | CaO | 17,0 | 16,1 | 74,1 | FFA | 62,0 | 39,6 |
| Al ₂ O ₃ | 33,84 | 38,1 | B1 | 83 | VB1 | 88,9 | 83,9 | 11,25 | B1 | 94,6 | 60,4 |
| | 82,44 | 92,9 | | | | 105,893 | 0,944349 | | | 156,6 | 0,638686 |

| Plast.sl. | % B1 | ? % FFA | | | CaO | | 16,1 | 44 | FFA | 62,0 | 42,5 |
|-----------|------|---------|-----|--|-----|------|------|-----|-------|----------|------|
| | 60 | 39,3 | VB1 | | | 83,9 | 0 | VB1 | 83,9 | 57,5 | |
| | | | | | | | | | 145,9 | 0,685258 | |

| Neplast.sl. | % | % FFA | zbytek | FFA | VB1 | podíl | | | Nepl.sl. | | |
|-------------|----|-------|--------|------|------|-------|--|--|----------|---|------|
| | 40 | 39,3 | 0,7 | 42,5 | - | 0,3 | | | 40,0 | = | 40% |
| | | | | - | 57,5 | 0,4 | | | FFA | = | 39,6 |
| | | | | | | | | | VB1 | = | 0,4 |

TON 1574 + CaCO₃

CaO = 20 %

TON 1574 = 80 %

CaO = 20 dílků

TON 1574 = ? dílků

$$\text{TON 1574} = \left\{ \left(\frac{100-98,8}{100} \right) + 1 \right\} * 80$$

TON 1574 = 81,0 dílků

$$20 + 81 = 100,96 \text{ dílků} = 100 \%$$

$$\text{CaO} = \frac{100}{100,96} * 20$$

$$\text{TON 1574} = \frac{100}{100,96} * 81$$

CaO = 19,8 %

TON 1574 = 80,2 %

CaCO₃**TON 1574**

zž = 44 %

zž = 5,1 %

CaCO₃ = ? %

TON 1574 = ? %

$$\text{CaCO}_3 = \left(\frac{19,8}{100-44} \right) * 100$$

$$\text{TON} = \left(\frac{80,2}{100-5,1} \right) * 100$$

CaCO₃ = 35,4 dílků

TON 1574 = 84,3 dílků

$$35,4 + 84,3 = 119,7 \text{ dílků} = 100 \%$$

$$\text{CaCO}_3 = \frac{100}{119,7} * 35,4$$

$$\text{TON 1574} = \frac{100}{119,7} * 84,3$$

CaCO₃ = 29,6 %

TON 1574 = 70,4 %

Plastická složka = 60 %

$$\text{CaCO}_3 = \frac{29,6}{70,4} * 60$$

$$\text{TON 1574} = 60 \%$$

$$\text{CaCO}_3 = 25,2 \%$$

Neplastická složka = 40 %

$$\text{CaCO}_3 = 19,8 \%$$

$$\text{VTON 1574} = 80,2 \%$$

$$\text{zž} = 44 \%$$

$$\text{zž} = 0 \%$$

$$\text{CaCO}_3 = 35,4 \text{ dílků}$$

$$\text{VTON 1574} = 80,2 \text{ dílků}$$

$$35,4 + 80,2 = 115,6 \text{ dílků} = 100 \%$$

$$\text{CaCO}_3 = \frac{100}{115,6} * 35,4$$

$$\text{VTON 1574} = \frac{100}{115,6} * 80,2$$

$$\text{CaCO}_3 = 30,6 \%$$

$$\text{VTON 1574} = 69,4 \%$$

Potřeba 25,2 % na plastickou složku

$$40 - 25,2 = \text{zbytek } 14,8 \%$$

$$\text{CaCO}_3 = 14,8 * \frac{30,6}{100}$$

$$\text{VTON 1574} = 14,8 * \frac{69,4}{100}$$

$$\text{CaCO}_3 = 4,5 \%$$

$$\text{VTON 1574} = 10,3 \%$$

Tab. 16. Obsah složek surovinové směsi pro 13 % CaO při použití CaCO₃

| Jíl TON | Surový stav | Vypálený | | | | | | |
|--------------------------------|-------------|----------|--|--|--|--|--|--|
| SiO ₂ | 72,9 | 76,8 | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 20,9 | 22 | | | | | | |
| | 93,8 | 98,8 | | | | | | |

| | | | dílků | % | zž % | | | | |
|------|----|------|---------|----------|------|-------------------|------|-------|----------|
| CaO | 13 | CaO | 13,0 | 12,9 | 44 | CaCO ₃ | 23,0 | 20,1 | |
| VTON | 87 | VTON | 88,0 | 87,1 | 5,1 | TON | 91,6 | 79,9 | |
| | | | 101,044 | 0,989668 | | | | 114,6 | 0,872961 |

| Plast.sl. | % TON | ? % CaCO ₃ | | | | | | |
|-----------|-------|-----------------------|--|--|--|--|--|--|
| | 60 | 15,1 | | | | | | |

| | | | CaO | | 12,9 | 44 | CaCO ₃ | 23,0 | 20,9 | |
|--|--|--|------|--|------|----|-------------------|------|-------|----------|
| | | | VTON | | 87,1 | 0 | VTON | 87,1 | 79,1 | |
| | | | | | | | | | 110,1 | 0,908193 |

| Neplast.sl. | % | % CaCO ₃ | zbytek | CaCO ₃ | VTON | podíl | | | |
|-------------|----|---------------------|--------|-------------------|------|-------|--|--|--|
| | 40 | 15,1 | 24,9 | 20,9 | - | 5,2 | | | |
| | | | | - | 79,1 | 19,7 | | | |

| | | | Nepl.sl. | | = | 40% |
|--|--|--|-------------------|--|---|------|
| | | | 40,0 | | = | 40% |
| | | | CaCO ₃ | | = | 20,3 |
| | | | VTON | | = | 19,7 |

Tab. 17. Obsah složek surovinové směsi pro 17 % CaO při použití CaCO₃

| Jíl TON | Surový stav | Vypálený | | | | | | |
|--------------------------------|-------------|----------|--|--|--|--|--|--|
| SiO ₂ | 72,9 | 76,8 | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 20,9 | 22 | | | | | | |
| | 93,8 | 98,8 | | | | | | |

| | | | dílků | % | zž % | | | | |
|------|----|------|---------|----------|------|-------------------|------|-------|----------|
| CaO | 17 | CaO | 17,0 | 16,8 | 44 | CaCO ₃ | 30,1 | 25,6 | |
| VTON | 83 | VTON | 84,0 | 83,2 | 5,1 | TON | 87,4 | 74,4 | |
| | | | 100,996 | 0,990138 | | | | 117,5 | 0,851303 |

| Plast.sl. | % TON | ? % CaCO ₃ | | | | | | |
|-----------|-------|-----------------------|--|--|--|--|--|--|
| | 60 | 20,6 | | | | | | |

| | | | CaO | | 16,8 | 44 | CaCO ₃ | 30,1 | 26,5 | |
|--|--|--|------|--|------|----|-------------------|------|-------|----------|
| | | | VTON | | 83,2 | 0 | VTON | 83,2 | 73,5 | |
| | | | | | | | | | 113,2 | 0,883194 |

| Neplast.sl. | % | % CaCO ₃ | zbytek | CaCO ₃ | VTON | podíl | | | |
|-------------|----|---------------------|--------|-------------------|------|-------|--|--|--|
| | 40 | 20,6 | 19,4 | 26,5 | - | 5,1 | | | |
| | | | | - | 73,5 | 14,2 | | | |

| | | | Nepl.sl. | | = | 40% |
|--|--|--|-------------------|--|---|------|
| | | | 40,0 | | = | 40% |
| | | | CaCO ₃ | | = | 25,8 |
| | | | VTON | | = | 14,2 |

Tab. 18. Obsah složek surovinové směsi pro 20 % CaO při použití CaCO₃

| Jíl TON | Surový stav | Vypálený | | | | | | |
|--------------------------------|-------------|----------|--|--|--|--|--|--|
| SiO ₂ | 72,9 | 76,8 | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 20,9 | 22 | | | | | | |
| | 93,8 | 98,8 | | | | | | |

| | | | dílků | % | zž % | | | | |
|------|----|------|--------|----------|------|-------------------|------|-------|----------|
| CaO | 20 | CaO | 20,0 | 19,8 | 44 | CaCO ₃ | 35,4 | 29,6 | |
| VTON | 80 | VTON | 81,0 | 80,2 | 5,1 | TON | 84,3 | 70,4 | |
| | | | 100,96 | 0,990491 | | | | 119,7 | 0,835739 |

| Plast.sl. | % TON | ? % CaCO ₃ | | | | | | |
|-----------|-------|-----------------------|--|--|--|--|--|--|
| | 60 | 25,2 | | | | | | |

| | | | CaO | | 19,8 | 44 | CaCO ₃ | 35,4 | 30,6 | |
|--|--|--|------|--|------|----|-------------------|------|-------|----------|
| | | | VTON | | 80,2 | 0 | VTON | 80,2 | 69,4 | |
| | | | | | | | | | 115,6 | 0,865315 |

| Neplast.sl. | % | % CaCO ₃ | zbytek | CaCO ₃ | VTON | podíl | | | |
|-------------|----|---------------------|--------|-------------------|------|-------|--|--|--|
| | 40 | 25,2 | 14,8 | 30,6 | - | 4,5 | | | |
| | | | | - | 69,4 | 10,3 | | | |

| | | | Nepl.sl. | | = | 40% |
|--|--|--|-------------------|--|---|------|
| | | | 40,0 | | = | 40% |
| | | | CaCO ₃ | | = | 29,7 |
| | | | VTON | | = | 10,3 |

Tab. 19. Obsah složek surovinové směsi pro 25 % CaO při použití CaCO₃

| Jíl TON | Surový stav | Vypálený | | | | | | |
|--------------------------------|-------------|----------|--|--|--|--|--|--|
| SiO ₂ | 72,9 | 76,8 | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 20,9 | 22 | | | | | | |
| | 93,8 | 98,8 | | | | | | |

| | | | dílků | % | zž % | | | | |
|------|----|------|-------|---------|------|-------------------|------|-------|----------|
| CaO | 25 | CaO | 25,0 | 24,8 | 44 | CaCO ₃ | 44,2 | 35,9 | |
| VTON | 75 | VTON | 75,9 | 75,2 | 5,1 | TON | 79,1 | 64,1 | |
| | | | 100,9 | 0,99108 | | | | 123,3 | 0,811004 |

| Plast.sl. | % TON | ? % CaCO ₃ | | | | | |
|-----------|-------|-----------------------|--|--|--|--|--|
| | 60 | 33,6 | | | | | |

| | | | CaO | | 24,8 | 44 | CaCO ₃ | 44,2 | 37,0 |
|--|--|--|------|--|------|----|-------------------|----------|------|
| | | | VTON | | 75,2 | 0 | VTON | 75,2 | 63,0 |
| | | | | | | | 119,5 | 0,837047 | |

| Neplast.sl. | % | % CaCO ₃ | zbytek | CaCO ₃ | VTON | podíl | | | |
|-------------|----|---------------------|--------|-------------------|------|-------|--|--|--|
| | 40 | 33,6 | 6,4 | 37,0 | - | 2,4 | | | |
| | | | | - | 63,0 | 4,0 | | | |

| Nepl.sl. | | | | |
|-------------------|---|------|--|--|
| 40,0 | = | 40% | | |
| CaCO ₃ | = | 36,0 | | |
| VTON | = | 4,0 | | |

TON 1574 + Ca(OH)₂

Postup výpočtu byl shodný jako při výpočtu s CaCO₃, pouze s rozdílem pro ztráty žíháním, které pro Ca(OH)₂ jsou 24,56 %.

Tab. 20. Obsah složek surovinové směsi pro 19 % CaO při použití Ca(OH)₂

| Jíl TON | Surový stav | Vypálený | | | | | | |
|--------------------------------|-------------|----------|--|--|--|--|--|--|
| SiO ₂ | 72,9 | 76,8 | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 20,9 | 22 | | | | | | |
| | 93,8 | 98,8 | | | | | | |

| | | | dílků | % | zž % | | | | |
|-----|----|------|---------|----------|-------|---------------------|------|-------|----------|
| CaO | 19 | CaO | 19,0 | 18,8 | 24,56 | Ca(OH) ₂ | 24,9 | 22,6 | |
| TON | 81 | VTON | 82,0 | 81,2 | 5,1 | TON | 85,5 | 77,4 | |
| | | | 100,972 | 0,990374 | | | | 110,5 | 0,904232 |

| Plast.sl. | % TON | ? % Ca(OH) ₂ | | | | | |
|-----------|-------|-------------------------|--|--|--|--|--|
| | 60 | 17,5 | | | | | |

| | | | CaO | | 18,8 | 24,56 | Ca(OH) ₂ | 24,9 | 23,5 |
|--|--|--|------|--|------|-------|---------------------|----------|------|
| | | | VTON | | 81,2 | 0 | VTON | 81,2 | 76,5 |
| | | | | | | | 106,1 | 0,942276 | |

| Neplast.sl. | % | ? % Ca(OH) ₂ | zbytek | Ca(OH) ₂ | VTON | podíl | | | |
|-------------|----|-------------------------|--------|---------------------|------|-------|--|--|--|
| | 40 | 17,5 | 22,5 | 23,5 | - | 5,3 | | | |
| | | | | - | 76,5 | 17,2 | | | |

| Nepl.sl. | | | | |
|---------------------|---|------|--|--|
| 40,0 | = | 40% | | |
| Ca(OH) ₂ | = | 22,8 | | |
| VTON | = | 17,2 | | |

Tab. 21. Obsah složek surovinové směsi pro 20 % CaO při použití Ca(OH)₂

| Jíl TON | Surový stav | Vypálený | | | | | | |
|--------------------------------|-------------|----------|--|--|--|--|--|--|
| SiO ₂ | 72,9 | 76,8 | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 20,9 | 22 | | | | | | |
| | 93,8 | 98,8 | | | | | | |

| | | | dílků | % | zž % | | | | |
|-----|----|------|--------|----------|-------|---------------------|------|-------|----------|
| CaO | 20 | CaO | 20,0 | 19,8 | 24,56 | Ca(OH) ₂ | 26,3 | 23,7 | |
| TON | 80 | VTON | 81,0 | 80,2 | 5,1 | TON | 84,5 | 76,3 | |
| | | | 100,96 | 0,990491 | | | | 110,8 | 0,902041 |

| Plast.sl. | % TON | ? %Ca(OH) ₂ | | | | | | |
|-----------|-------|------------------------|--|--|--|--|--|--|
| | 60 | 18,6 | | | | | | |

| | | | CaO | | 19,8 | 24,56 | Ca(OH) ₂ | 26,3 | 24,7 | |
|--|--|--|------|--|------|-------|---------------------|------|-------|----------|
| | | | VTON | | 80,2 | 0 | VTON | 80,2 | 75,3 | |
| | | | | | | | | | 106,4 | 0,939415 |

| Neplast.sl. | % | ? %Ca(OH) ₂ | zbytek | Ca(OH) ₂ | VTON | podíl | | | | |
|-------------|----|------------------------|--------|---------------------|------|-------|------|------|--|--|
| | 40 | 18,6 | 21,4 | 24,7 | - | 5,3 | | | | |
| | | | | | | - | 75,3 | 16,1 | | |

| Nepl.sl. | | = | | |
|---------------------|--|---|------|--|
| 40,0 | | = | 40% | |
| Ca(OH) ₂ | | = | 23,9 | |
| VTON | | = | 16,1 | |

TON 1574 + FFA

Pro výpočet obsahu CaO při přidání popílku byl použit předešlý způsob, byly brány v úvahu ztráty žiháním 74,1 %, protože bylo nutné zjistit výsledný obsah CaO pro výrobu vzorků. Fluidní popílek obsahuje pouze 25,9 % CaO. U fluidního popílku nebude dosaženo obsahu CaO 20 %, pouze 15 %. Při použití popílku, jako neplastické složky surovinové směsi.

Tab. 22. Obsah složek surovinové směsi pro 20 % CaO při použití FFA

| Jíl TON | Surový stav | Vypálený | | | | | | |
|--------------------------------|-------------|----------|--|--|--|--|--|--|
| SiO ₂ | 72,9 | 76,8 | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 20,9 | 22 | | | | | | |
| | 93,8 | 98,8 | | | | | | |

| | | | dílků | % | zž % | | | | |
|-----|----|------|--------|----------|------|-----|------|-------|----------|
| FFA | 15 | CaO | 15,0 | 14,8 | 74,1 | FFA | 57,3 | 39,0 | |
| TON | 85 | VTON | 86,0 | 85,2 | 5,1 | TON | 89,7 | 61,0 | |
| | | | 101,02 | 0,989903 | | | | 147,1 | 0,680005 |

| Plast.sl. | % TON | ? % FFA | | | | | | |
|-----------|-------|---------|--|--|--|--|--|--|
| | 60 | 38,3 | | | | | | |

| | | | CaO | | 14,8 | 24,56 | FFA | 57,3 | 40,2 | |
|--|--|--|------|--|------|-------|------|------|-------|----------|
| | | | VTON | | 85,2 | 0 | VTON | 85,2 | 59,8 | |
| | | | | | | | | | 142,5 | 0,701844 |

| Neplast.sl. | % | ? % FFA | zbytek | FFA | VTON | podíl | | | | |
|-------------|----|---------|--------|------|------|-------|------|-----|--|--|
| | 40 | 38,3 | 1,7 | 40,2 | - | 0,7 | | | | |
| | | | | | | - | 59,8 | 1,0 | | |

| Nepl.sl. | | = | | |
|----------|--|---|------|--|
| 40,0 | | = | 40% | |
| FFA | | = | 39,0 | |
| VTON | | = | 1,0 | |

4.5. Složení surovinových směsí

Postup č. 1

| | |
|-----------|---------------|
| Dávkování | B1 referenční |
|-----------|---------------|

| CaO | B1 | VB1 |
|-----|------|------|
| 0 | 60,0 | 40,0 |

Postup č. 2

| CaO | B1 | VB1 |
|-----|------|------|
| 0 | 60,0 | 40,0 |

| | |
|-----------|------------------------|
| Dávkování | B1 + CaCO ₃ |
|-----------|------------------------|

| CaO | CaCO ₃ | B1 | VB1 |
|-----|-------------------|------|------|
| 13 | 18,6 | 60,0 | 21,4 |
| 17 | 23,7 | 60,0 | 16,3 |
| 31 | 39,9 | 60,0 | 0,1 |

| CaO | CaCO ₃ | B1 | VB1 |
|-----|-------------------|------|------|
| 20 | 27,4 | 60,0 | 12,6 |

| | |
|-----------|--------------------------|
| Dávkování | B1 + Ca(OH) ₂ |
|-----------|--------------------------|

| CaO | Ca(OH) ₂ | B1 | VB1 |
|-----|---------------------|------|------|
| 19 | 21,0 | 60,0 | 19,0 |

| CaO | Ca(OH) ₂ | B1 | VB1 |
|-----|---------------------|------|------|
| 20 | 22,0 | 60,0 | 18,0 |

| | |
|-----------|----------|
| Dávkování | B1 + FFA |
|-----------|----------|

| CaO | FFA | B1 | VB1 |
|-----|------|------|-----|
| 17 | 39,6 | 60,0 | 0,4 |

| | |
|-----------|---------------|
| Dávkování | TON 1574 ref. |
|-----------|---------------|

| CaO | TON | VTON |
|-----|------|------|
| 0 | 60,0 | 40,0 |

| CaO | TON | VTON |
|-----|------|------|
| 0 | 60,0 | 40,0 |

Dávkování TON 1574 + CaCO₃

| CaO | CaCO3 | TON | VTON |
|-----|-------|------|------|
| 13 | 20,3 | 60,0 | 19,7 |
| 17 | 25,8 | 60,0 | 14,2 |
| 25 | 36,0 | 60,0 | 4,0 |

| CaO | CaCO3 | TON | VTON |
|-----|-------|------|------|
| 20 | 29,7 | 60,0 | 10,3 |

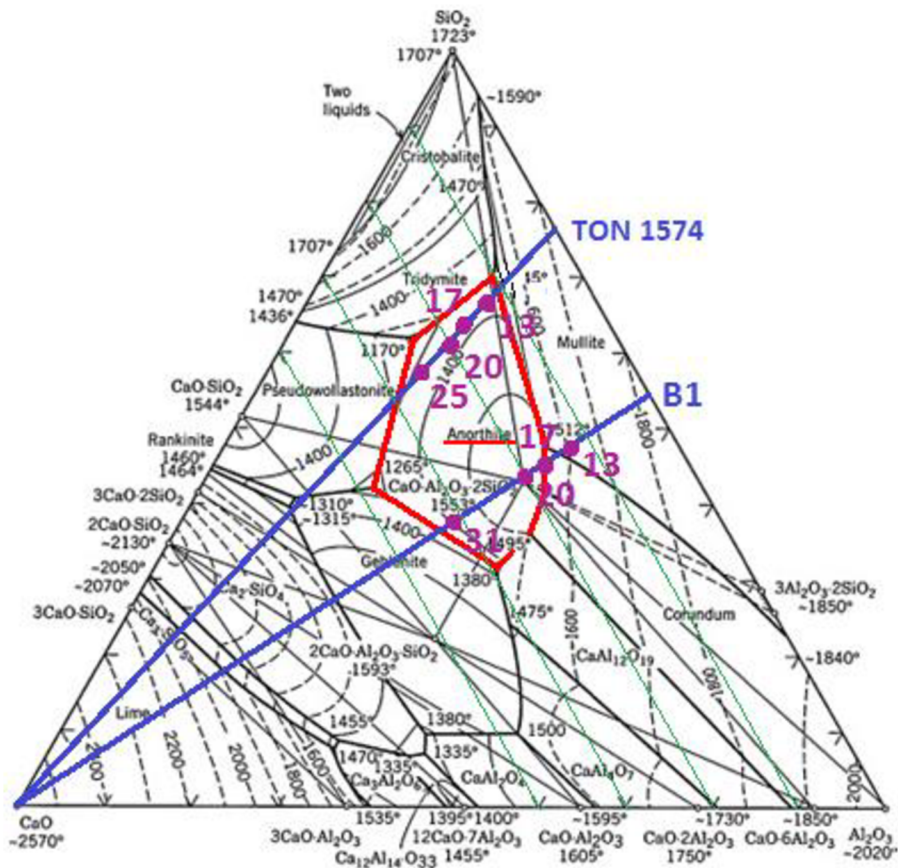
Dávkování TON 1574 + Ca(OH)₂

| CaO | Ca(OH)2 | TON | VTON |
|-----|---------|------|------|
| 19 | 22,8 | 60,0 | 17,2 |

| CaO | Ca(OH)2 | TON | VTON |
|-----|---------|------|------|
| 20 | 23,9 | 60,0 | 16,1 |

Dávkování TON 1574 + FFA

| CaO | FFA | TON | VTON |
|-----|------|------|------|
| 15 | 39,0 | 60,0 | 1,0 |



Obr. 14. Vypočítané obsahy CaO pro jíl B1 a TON 1574 [3]

4.6. Výroba vzorků

Výroba trámečků o rozměrech 100x25x20 mm.

4.6.1. Pracovní postup

Z každého jílu bylo nejprve potřeba vyrobit ostřivo. Jíl se smíchal s vodou a bylo vytvořeno plastické těsto. Z těsta byla vyrobena tělesa, která se následně vysušila a vypalovala na teplotu 1300°C. Po výpalu následovalo drcení v čelistovém drtiči. Větší kusy byly rozmláceny kladívkem, tak aby se zmenšily na požadované rozměry. A mohly být následně rozemlety ve vibračním mlýně. Takto vytvořené ostřivo se použilo pro výrobu zkušebních vzorků.

Z každé surovinové směsi se připravovalo plastické těsto o hmotnosti 2 kg. Nejprve se musela vytvořit suspenze a to dvěma postupy:

1. Příprava suspenze v mixéru. Přesně odvážené suroviny se vložily do mixéru, k nim se přidala voda a ztekucovadlo. Mixér se zapnul a čekalo se, než se vytvoří homogenní suspenze.
2. Využití kúlového mlýna k výrobě suspenze. Přesně navážené složky surovin se umístily do nádoby kulového mlýna. Vytvoření suspenze bylo dosaženo pomocí vody a ztekucovadla. Dále se do nádoby vložila mlecí tělesa, nádoba se řádně uzavřela a umístila do kulového mlýna, kde byla ponechána 24 hodin v chodu.



Obr. 15. Nádoba do kulového mlýna.

V prvním případě nebylo dosaženo tak dobré homogenizace CaCO_3 a Ca(OH)_2 jako druhým způsobem. Ve vyrobených vzorcích se vyskytovaly nerozmíchané shluky. Při přípravě v kulovém mlýně byla vytvořena výborně homogenizovaná suspenze.

Způsob výroby měl vliv na pevnosti a objemovou hmotnost vyrobených vzorků.

Suspenze byla vložena do sušárny, kde se při teplotě 65 °C sušila, dokud nevzniklo plastické těsto.



Obr. 16. Sušení suspenze na plastické těsto.

Z takto vyrobeného těsta se vytvářely zkušební vzorky pomocí forem o vnitřních rozměrech 100x50x20 mm. Rozpůlením cihliček se vyrobily dva trámečky o požadovaných rozměrech 100x25x20 mm, z každého druhu těsta se vyrobilo 20 trámečků.



Obr. 17. Příklad vyrobených vzorků

Vyrobené vzorky se vysušily do konstantní hmotnosti, zvažily a změřily. Následně vypalovaly na teploty 900, 1000, 1100, 1150 nebo 1200 °C. Průběh nárůstu teploty byl 4 °C/min. ponecháno 2 hodiny na nejvyšší teplotě. Po výpalu se opět změřily a zvažily. Na takto vyrobených vzorcích byly dále prováděny požadované zkoušky vlastností.

4.7. Značení vzorků

Tab. 23. Značení vzorků z jílu B1.

| Množství CaO % | Zdroj CaO | Způsob přípravy | Označení |
|----------------|---------------------|-----------------|----------|
| 0 | - | 1 | B1 |
| 0 | - | 2 | B1* |
| 13 | CaCO ₃ | 1 | B1 13C |
| 17 | CaCO ₃ | 1 | B1 17C |
| 20 | CaCO ₃ | 2 | B1 20C* |
| 31 | CaCO ₃ | 1 | B1 31C |
| 19 | Ca(OH) ₂ | 1 | B1 19H |
| 20 | Ca(OH) ₂ | 2 | B1 20H* |
| 17 | FFA | 2 | B1 FFA* |

Tab. 24. Značení vzorků z jílu TON 1574.

| Množství CaO % | Zdroj CaO | Způsob přípravy | Označení |
|----------------|---------------------|-----------------|---------------|
| 0 | - | 1 | TON 1574 |
| 0 | - | 2 | TON 1574* |
| 13 | CaCO ₃ | 1 | TON 1574 9C |
| 17 | CaCO ₃ | 1 | TON 1574 13C |
| 20 | CaCO ₃ | 2 | TON 1574 20C* |
| 25 | CaCO ₃ | 1 | TON 1574 25C |
| 19 | Ca(OH) ₂ | 1 | TON 1574 19H |
| 20 | Ca(OH) ₂ | 2 | TON 1574 20H* |
| 15 | FFA | 2 | TON 1574 FFA* |

4.8. Zkoušení vzorků

Na vyrobených vzorcích byly prováděny zkoušky pro zjištění jejich vlastností.

- Délkové změny pálením (ČSN 72 1073)
- Délkové změny celkové (ČSN 72 1073)
- Objemová hmotnost- hydrostatické vážení (ČSN EN ISO 10545-3)
- Pórovitost hydrostatické vážení (ČSN EN ISO 10545-3)
- Součinitel délkové teplotní roztažnosti DKTA (ČSN 72 1083)
- Pevnost v ohybu (ČSN EN ISO 10545-4)
- Mineralogické složení- RTG difrakční analýza
- Měření teploty v peci při výpalu metodou PTCR (Process Temperature Control Rings)

4.9. Kontrola teploty výpalu pomocí PTCR

PCTCR (Process Temperature Control Rings) je keramický kroužek, který při výpalu zmenšuje svůj průměr v závislosti na teplotě. Míra smrštění je závislá i na době výpalu. Díky pokročilé technice a výrobě z kvalitního materiálu nám tato metoda zaručuje vysokou přesnost měření. Při běžném výpalu se měří teplota pomocí termočlánků, není zaručeno, že v celé peci bude požadovaná teplota, což má pak vliv i na výslednou kvalitu výrobku.

Kroužek se před výpalem vloží do pece. Po vypálení vzorků se u kroužku změní průměr. Podle jeho hodnoty zjistí teplota v peci při výpalu.

Tab. 25. PTCR jeho rozdělení a použití. [7]

| Rozdělení PTCR | | |
|-----------------|----------|--|
| Teplotní rozsah | Typ PTCR | Příklad výroby |
| 850-1100 °C | ETH | cihly, střešní tašky |
| 1562-2012 °C | ETL | |
| 970 - 1250 °C | LTH | keramika, cihly, střešní krytina, žáruvzdorné materiály, materiál pro nízkoteplotní pece |
| 1778 - 2282 °C | LTL | |
| 1130 - 1400 °C | STH | isolátory, nádobí, brusné kotouče, zdravotnická technika, žáruvzdorné materiály |
| 2066 - 2552 °C | STL | |
| 1340 - 1520 °C | MTH | obklady z tvrdého porcelánu, keramika pro strojírenství, tvrdý porcelán |
| 2444 - 2768 °C | MTL | |
| 1450 - 1750 °C | HTH | strojírenská keramika, materiál pro vysokoteplotní pece |
| 2642 - 3182 °C | HTL | |



Obr. 18. Smrštění použitých PCTR po výpalu.

Tab. 26. Výsledné naměřené hodnoty.

| Typ PCTR | Nastavená | d ₁ | d ₂ | Průměr (mm) | Určená |
|----------|-----------|----------------|----------------|-------------|--------|
| ETH 051 | 900 | 19,33 | 19,33 | 19,33 | 904 |
| ETH 051 | 1000 | 18,10 | 18,10 | 18,10 | 1027 |
| ETH 051 | 1100 | 17,45 | 17,46 | 17,46 | 1085 |
| STH 234 | 1150 | 19,60 | 19,61 | 19,61 | 1137 |
| STH 234 | 1200 | 18,44 | 19,43 | 18,43 | 1171 |

5. Vyhodnocení

5.1. Délkové změny sušením a pálením

Výraznější smrštění sušením měly vzorky s přidavkem CaO, protože pro výrobu těsta bylo potřeba vyšší množství vody. Délkové změny sušením nejvíce ovlivňoval způsob přípravy. Ve vzorcích, kde se suspenze připravovala pomocí mixéru, bylo méně vody. Při přípravě pomocí kulového mlýna, kde bylo dosaženo zvětšení měrného povrchu, byl obsah vody vyšší a kvůli tomu se vzorky při sušení více smršťovaly.

B1

Tab. 27. Délkové změny sušením a pálením.

| B1* | | | |
|--------------|--------|--------|--------|
| Teplota (°C) | DS (%) | DP (%) | DC (%) |
| 900 | -4,74 | -0,96 | -5,65 |
| 1000 | -5,22 | -4,81 | -9,78 |
| 1100 | -4,15 | -7,88 | -11,71 |

| B1 | | | |
|--------------|--------|--------|--------|
| Teplota (°C) | DS (%) | DP (%) | DC (%) |
| 900 | -4,07 | -1,10 | -5,12 |
| 1000 | -3,66 | -3,43 | -6,97 |
| 1100 | -4,12 | -5,62 | -9,51 |
| 1200 | -4,38 | -6,99 | -11,06 |

| B1 13C | | | |
|--------------|--------|--------|--------|
| Teplota (°C) | DS (%) | DP (%) | DC (%) |
| 900 | -4,63 | -3,05 | -7,54 |
| 1000 | -4,38 | -3,24 | -7,48 |
| 1100 | -4,74 | -3,41 | -7,99 |
| 1200 | -4,13 | -3,41 | -7,40 |

| B1 17C | | | |
|--------------|--------|--------|--------|
| Teplota (°C) | DS (%) | DP (%) | DC (%) |
| 900 | -4,46 | -5,46 | -9,67 |
| 1000 | -3,89 | -4,94 | -8,63 |
| 1100 | -4,21 | -5,29 | -9,27 |
| 1200 | -4,21 | -6,14 | -10,10 |

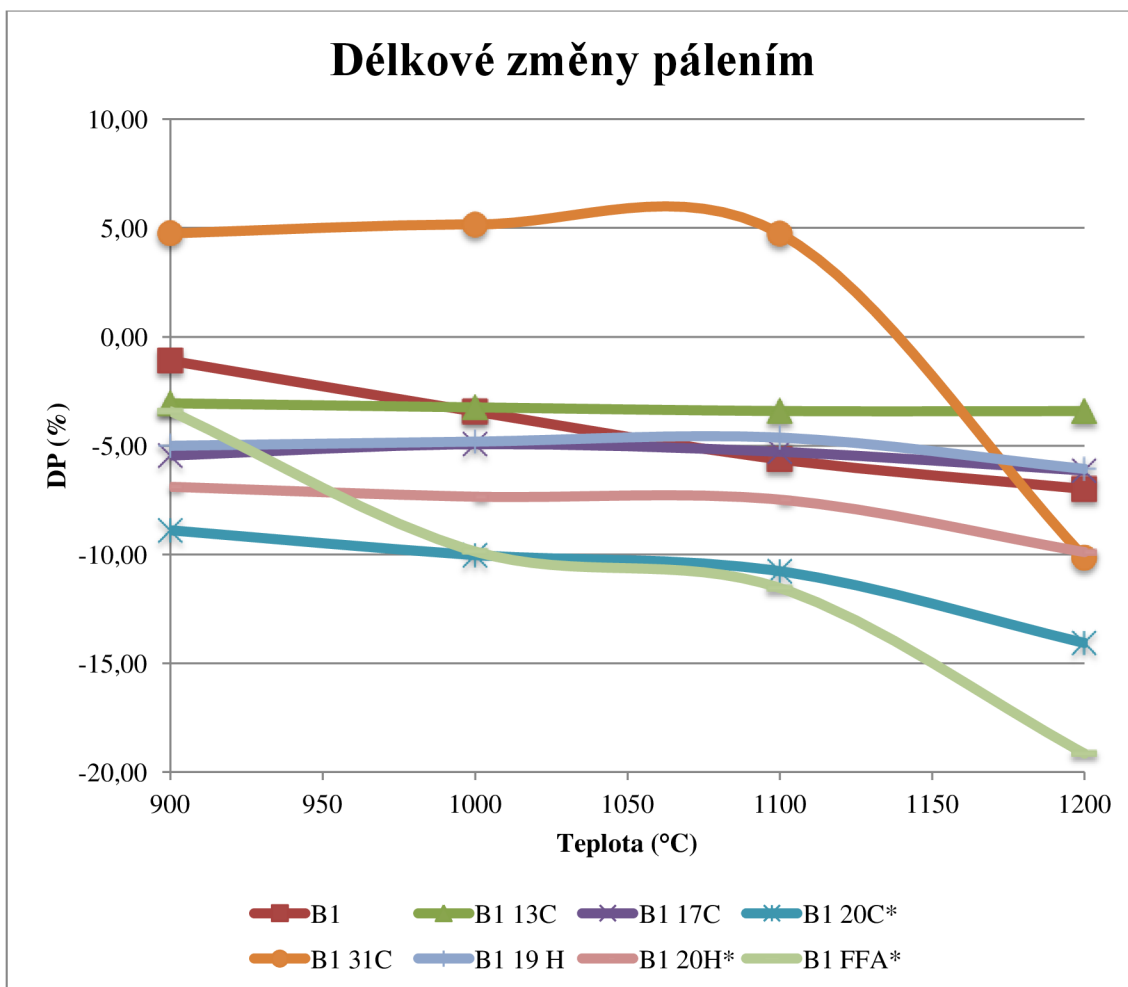
| B1 20C* | | | |
|--------------|--------|--------|--------|
| Teplota (°C) | DS (%) | DP (%) | DC (%) |
| 900 | -5,92 | -8,89 | -14,28 |
| 1000 | -6,11 | -10,03 | -15,52 |
| 1100 | -6,33 | -10,77 | -16,42 |
| 1200 | -6,25 | -14,06 | -19,42 |

| B1 31C | | | |
|--------------|--------|--------|--------|
| Teplota (°C) | DS (%) | DP (%) | DC (%) |
| 900 | -4,61 | 4,75 | -0,08 |
| 1000 | -4,34 | 5,16 | 0,59 |
| 1100 | -4,09 | 4,74 | 0,46 |
| 1200 | -3,76 | -10,14 | -13,52 |

| B1 19 H | | | |
|--------------|--------|--------|--------|
| Teplota (°C) | DS (%) | DP (%) | DC (%) |
| 900 | -9,22 | -5,00 | -13,76 |
| 1000 | -9,14 | -4,81 | -13,51 |
| 1100 | -8,89 | -4,63 | -13,10 |
| 1200 | -8,94 | -6,06 | -14,46 |

| B1 20H* | | | |
|--------------|--------|--------|--------|
| Teplota (°C) | DS (%) | DP (%) | DC (%) |
| 900 | -10,61 | -6,90 | -16,78 |
| 1000 | -10,28 | -7,35 | -16,88 |
| 1100 | -10,95 | -7,49 | -17,62 |
| 1200 | -10,31 | -9,90 | -19,19 |

| B1 FFA* | | | |
|--------------|--------|--------|--------|
| Teplota (°C) | DS (%) | DP (%) | DC (%) |
| 900 | -8,33 | -3,42 | -11,46 |
| 1000 | -8,66 | -9,86 | -17,67 |
| 1100 | -8,62 | -11,54 | -19,17 |
| 1200 | -8,64 | -19,15 | -26,14 |



Graf 4. Délkové změny sušením a pálením, jíl B.

Vzorky B1 se s rostoucí teplotou výpalu rovnoměrně smršťovaly. U vzorků s CaO je vidět zastavení smrštění, je to způsobeno vznikem anortitu, který je doprovázen zvětšením objemu. Při vyšších teplotách roste smrštění. U vzorků s popílkem je vidět odlišný průběh. Do 1000 °C se vzorek smršťuje a vznik anortitu je pozorován až při teplotách nad 1000 °C. Při dosáhnutí teploty výpalu vyšší jak 1100 °C se vzorky opět smršťují. je to způsobeno tím, že popílek má nejnižší obsah CaO a ve vzorcích se chová spíše jako tavivo.

TON 1574

Tab. 28. Délkové změny sušením a pálením.

| TON 1574* | | | |
|--------------|--------|--------|--------|
| Teplota (°C) | DS (%) | DP (%) | DC (%) |
| 900 | -3,86 | -0,24 | -4,09 |
| 1000 | -4,37 | -1,66 | -5,95 |
| 1100 | -4,08 | -4,53 | -8,42 |
| 1200 | -3,29 | -7,13 | -10,19 |

| TON 1574* | | | |
|--------------|--------|--------|--------|
| Teplota (°C) | DS (%) | DP (%) | DC (%) |
| 900 | -2,91 | -0,35 | -3,26 |
| 1000 | -2,93 | -1,51 | -4,40 |
| 1100 | -2,98 | -3,36 | -6,24 |
| 1200 | -3,13 | -5,17 | -8,14 |

| TON 1574 13C | | | |
|--------------|--------|--------|--------|
| Teplota (°C) | DS (%) | DP (%) | DC (%) |
| 900 | -2,66 | -3,86 | -6,42 |
| 1000 | -2,88 | -4,09 | -6,85 |
| 1100 | -1,95 | -4,16 | -6,03 |
| 1200 | -3,20 | -4,47 | -7,52 |

| TON 1574 17C | | | |
|--------------|--------|--------|--------|
| Teplota (°C) | DS (%) | DP (%) | DC (%) |
| 900 | -1,88 | -9,06 | -10,77 |
| 1000 | -2,58 | -9,43 | -11,77 |
| 1100 | -1,81 | -9,53 | -11,16 |
| 1150 | -3,48 | -7,95 | -11,15 |

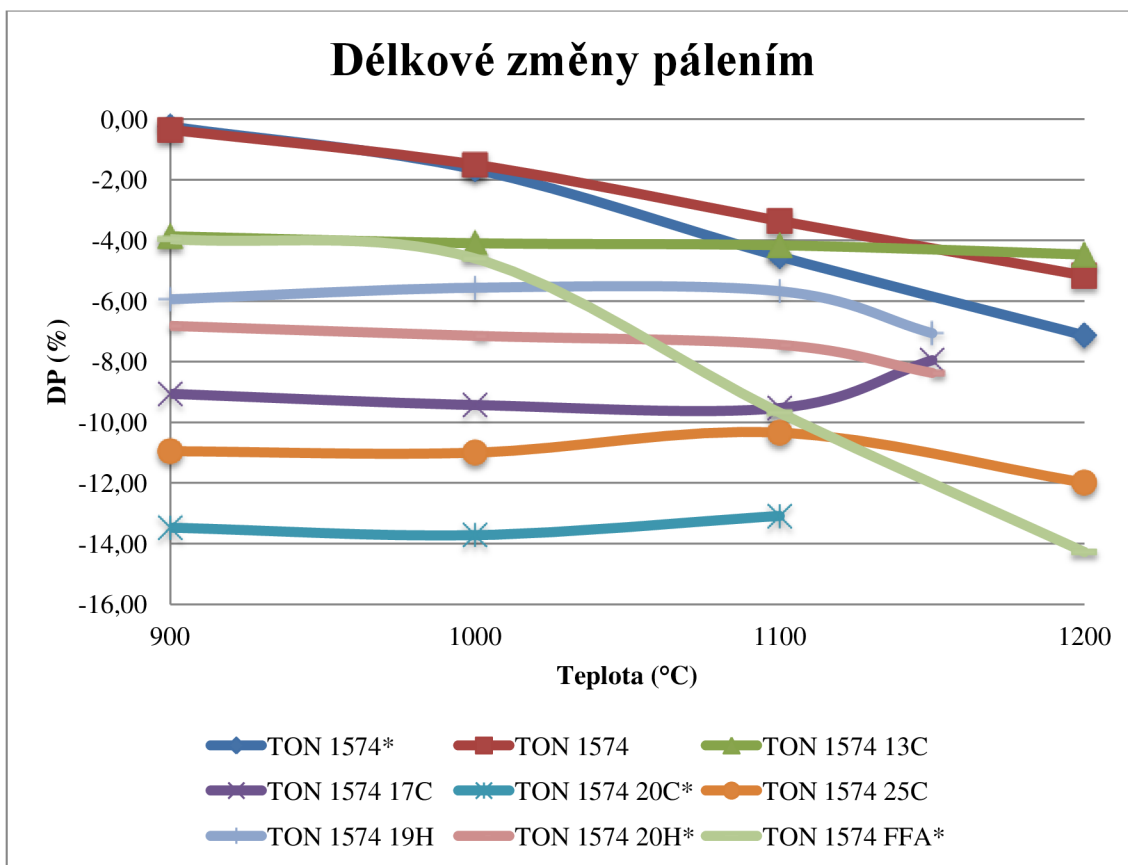
| TON 1574 20C* | | | |
|---------------|--------|--------|--------|
| Teplota (°C) | DS (%) | DP (%) | DC (%) |
| 900 | -4,66 | -13,47 | -17,51 |
| 1000 | -4,34 | -13,71 | -17,46 |
| 1100 | -5,15 | -13,09 | -17,56 |
| 1150 | - | - | - |

| TON 1574 25C | | | |
|--------------|--------|--------|--------|
| Teplota (°C) | DS (%) | DP (%) | DC (%) |
| 900 | -2,91 | -10,95 | -13,55 |
| 1000 | -3,00 | -11,00 | -13,66 |
| 1100 | -1,48 | -10,34 | -11,66 |
| 1200 | -1,49 | -11,99 | -13,31 |

| TON 1574 19H | | | |
|--------------|--------|--------|--------|
| Teplota (°C) | DS (%) | DP (%) | DC (%) |
| 900 | -5,30 | -5,94 | -10,93 |
| 1000 | -5,79 | -5,56 | -11,03 |
| 1100 | -5,35 | -5,68 | -10,73 |
| 1150 | -6,02 | -7,06 | -12,66 |

| TON 1574 20H* | | | |
|---------------|--------|--------|--------|
| Teplota (°C) | DS (%) | DP (%) | DC (%) |
| 900 | -8,37 | -6,82 | -14,61 |
| 1000 | -8,26 | -7,15 | -14,81 |
| 1100 | -7,94 | -7,44 | -14,79 |
| 1150 | -8,10 | -8,37 | -15,79 |

| TON 1574 FFA* | | | |
|---------------|--------|--------|--------|
| Teplota (°C) | DS (%) | DP (%) | DC (%) |
| 900 | -5,45 | -3,96 | -9,20 |
| 1000 | -4,75 | -4,60 | -9,13 |
| 1100 | -5,34 | -9,68 | -14,51 |
| 1200 | -5,13 | -14,28 | -18,68 |



Graf 5. Délkové změny sušením a pálením, jíl TON 1574.

U všech vzorků s přidavkem CaO, kromě TON 1574 FFA*, je vidět podobný průběh délkových změn. Vzorky do 1100 °C mají srovnatelné smrštění, až při vyšších teplotách se smrštění snižuje. Je to spojeno s objemovými změnami, které jsou způsobené vznikem anortitu. Vzorky TON 1574 FFA* se začínají prudce smršťovat už při 1000 °C a při výpalu na 1200°C je smrštění největší.



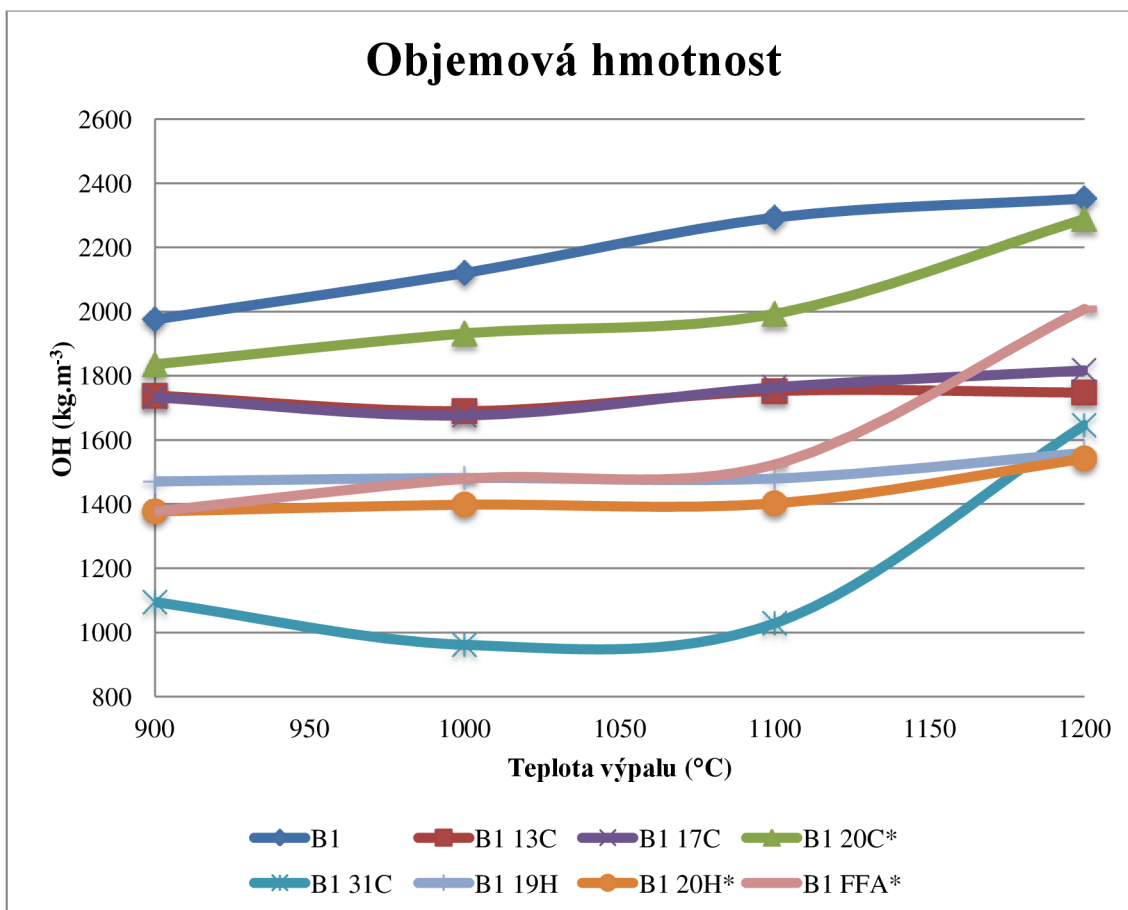
Obr. 19. Snížení objemů vzorků v závislosti na teplotě.

5.2. Objemová hmotnost v závislosti na teplotě

B1

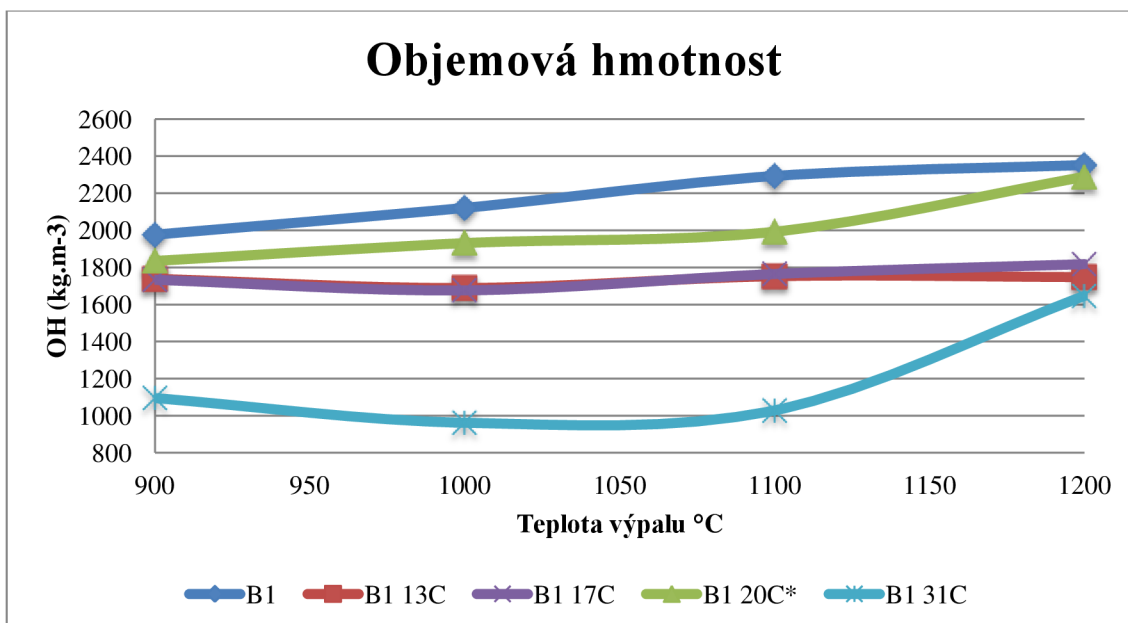
Tab. 29. Objemová hmotnost.

| Objemová hmotnost ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) | | | | | | | | |
|---|------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|---------|
| Teplota (°C) | B1 | B1 13C | B1 17C | B1 20C* | B1 31C | B1 19H | B1 20H* | B1 FFA* |
| 900 | 1976 | 1738 | 1733 | 1836 | 1095 | 1471 | 1377 | 1377 |
| 1000 | 2121 | 1690 | 1676 | 1932 | 962 | 1482 | 1398 | 1479 |
| 1100 | 2293 | 1752 | 1764 | 1993 | 1029 | 1480 | 1402 | 1524 |
| 1200 | 2352 | 1747 | 1817 | 2288 | 1646 | 1560 | 1542 | 2008 |



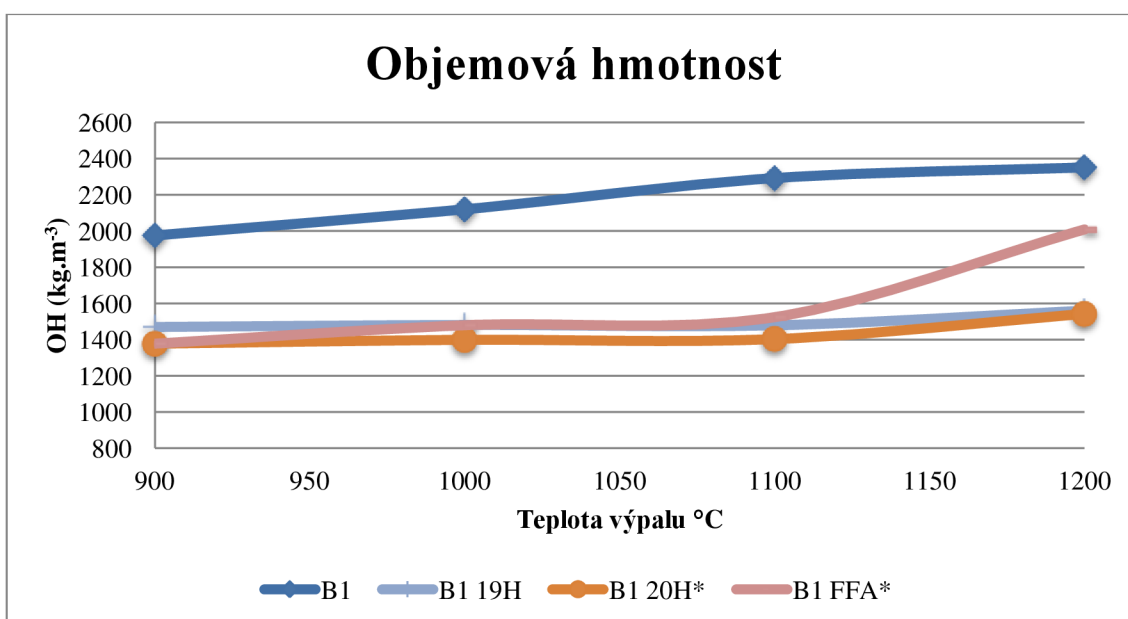
Graf 6. Objemová hmotnost jílu B1.

Zatím co u jílu B1 objemová hmotnost postupně stoupá. U vzorků s CaO Objemová hmotnost zůstává poměrně stejná do 1100 °C, je to způsobeno rozkladem CaCO_3 a vznikem anortitu, důsledkem je zvětšení objemu. Nad 1100 °C už anortit nevzniká a vzorek slinuje a tím snižuje i svůj objem. Vzorky B1 31C, které mají nejvyšší obsah CaCO_3 vykazují i snížení objemové hmotnosti.



Graf 7. Závislost objemové hmotnosti na obsahu CaO.

Nejvyšší objemovou hmotnost má samotný jíl. Přídavkem CaCO_3 se objemová hmotnost snižuje. U vzorku s 20 % CaO se objemová hmotnost při výpalu na 1200 °C přibližuje referenčním vzorkům pouze z jílu. Od 900 do 1050 °C OH mírně klesá, což signalizuje rozklad zbylého CaCO_3 a vznik anortitu, který je spojen s nárůstem objemu.



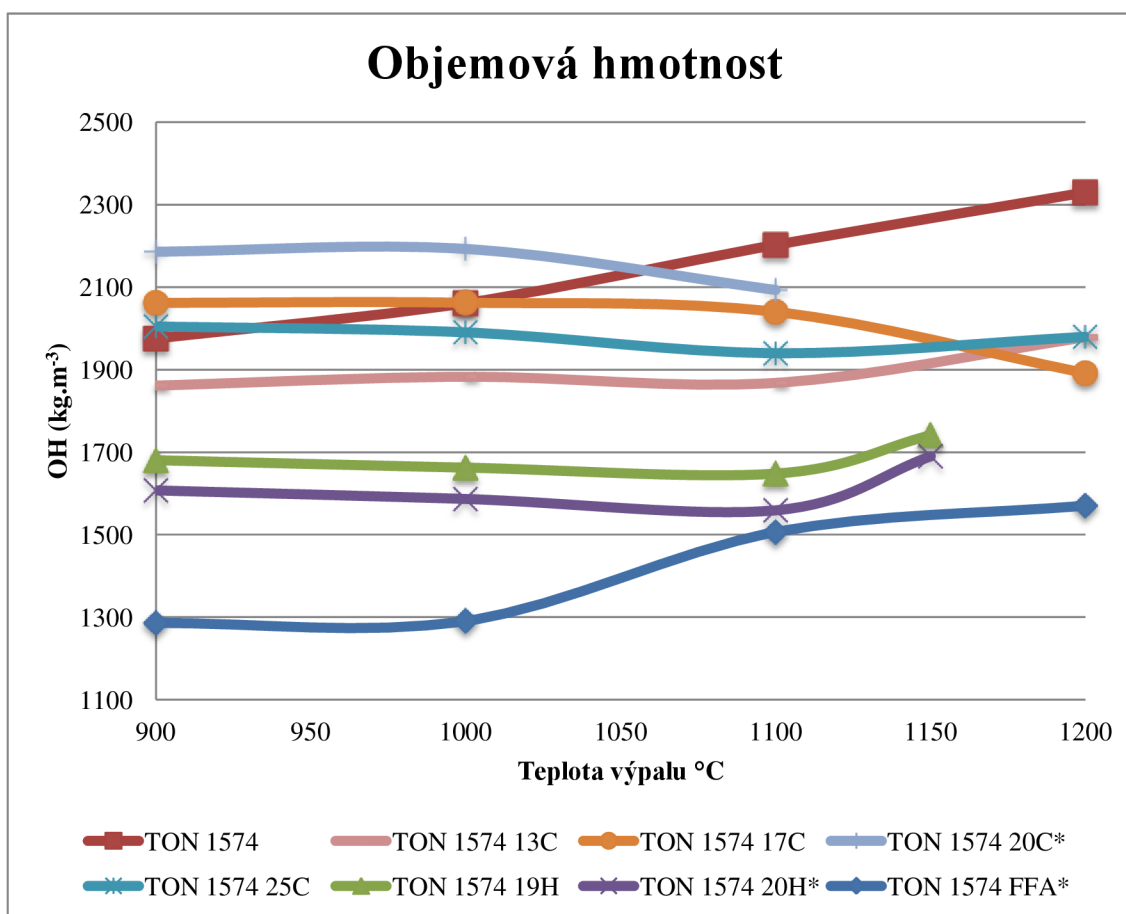
Graf 8. Objemová hmotnost při použití vápenného hydrátu a popílku, jako zdroje CaO.

Při použití $\text{Ca}(\text{OH})_2$, který se rozkládá na CaO a H_2O už při $580\text{ }^\circ\text{C}$, nepozorujeme snížení OH. Při výpalu na $1200\text{ }^\circ\text{C}$ se OH zvyšuje více než u referenčních vzorků. U vzorků s popílkem je zvýšení objemové hmotnosti při výpalu nad $1100\text{ }^\circ\text{C}$ nejpatrnější.

TON 1574

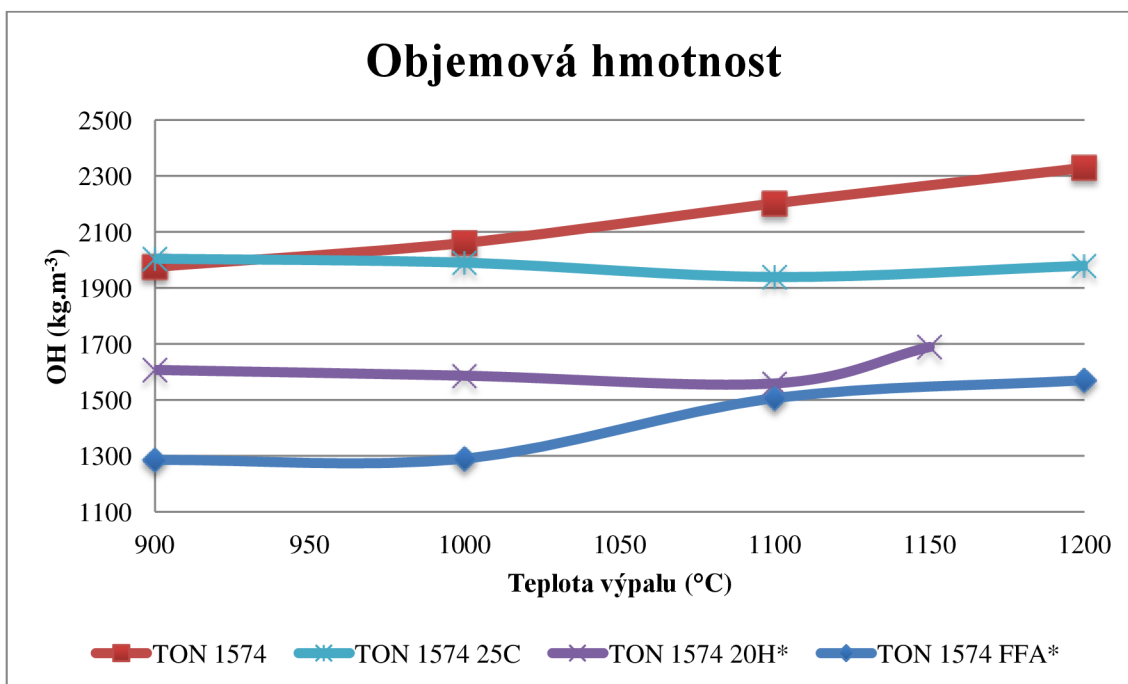
Tab. 30. Objemová hmotnost TON 1574

| Objemová hmotnost ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) | | | | | | | | |
|---|----------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| Teplota ($^\circ\text{C}$) | TON 1574 | TON 1574 13C | TON 1574 17C | TON 1574 20C* | TON 1574 25C | TON 1574 19H | TON 1574 20H* | TON 1574 FFA* |
| 900 | 1975 | 1861 | 2062 | 2186 | 2005 | 1681 | 1607 | 1285 |
| 1000 | 2061 | 1883 | 2063 | 2193 | 1990 | 1663 | 1587 | 1291 |
| 1100 | 2202 | 1868 | 2040 | 2093 | 1940 | 1648 | 1559 | 1506 |
| 1200 | 2330 | 1978 | 1892 | - | 1979 | 1741 | 1690 | 1570 |



Graf 9. Objemová hmotnost vzorků z jílu TON 1574.

U jílu TON 1574 sledujeme podobný průběh jako u jílu B1, pouze vzorek s popílkem se průběhem podobá spíše jílu, i když jeho OH má mnohem nižší hodnoty.



Graf 10. Vliv zdroje CaO na objemovou hmotnost.

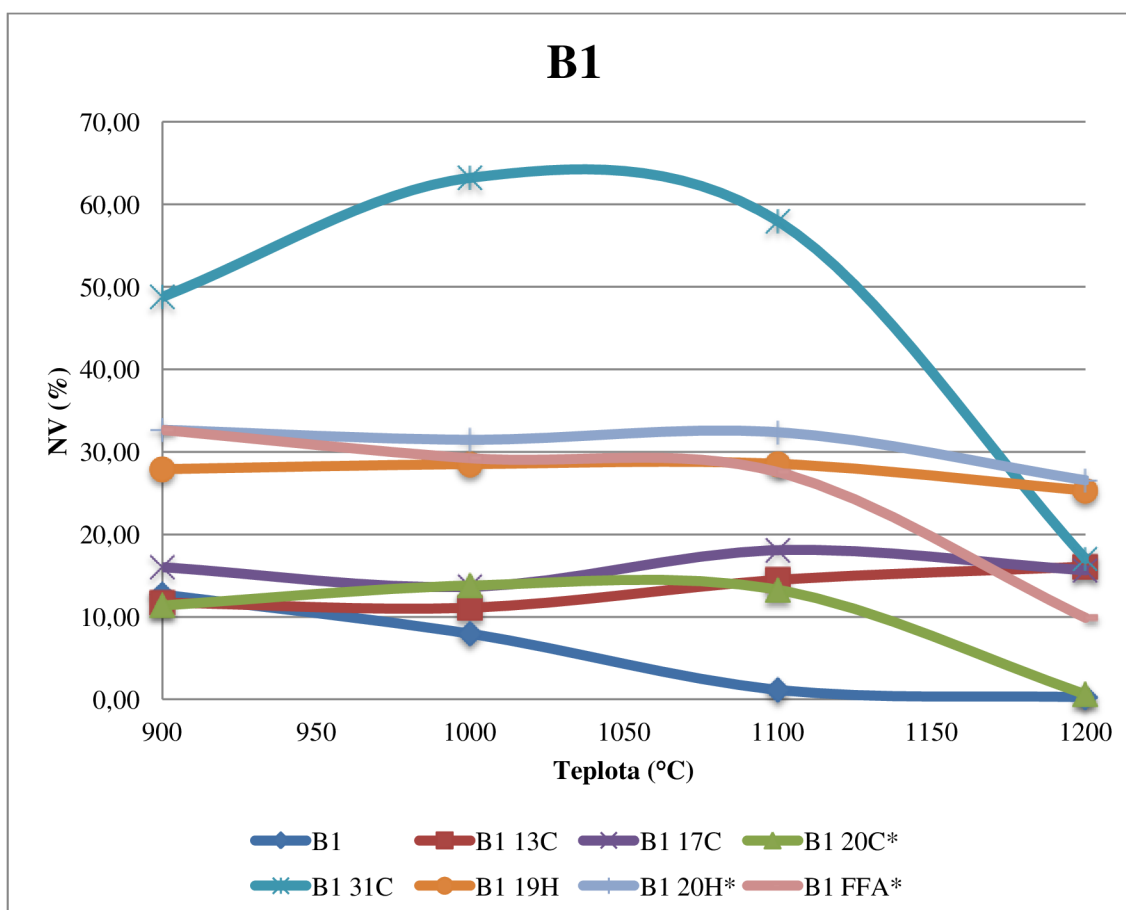
U vzorků z druhého jílu objemová hmotnost mírně klesá do 1100 °C. Při výpalu na teplotu 1100 °C se OH zvyšovala. U žádného z vzorků s CaO nebylo dosaženo objemové hmotnosti jako u referenčních vzorků.

5.3. Nasákavost keramického střepu v závislosti na teplotě

B1

Tab. 31. Nasákavost B1

| Nasákavost (%) | | | | | | | | |
|----------------|-------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|---------|
| Teplota (°C) | B1 | B1 13C | B1 17C | B1 20C* | B1 31C | B1 19H | B1 20H* | B1 FFA* |
| 900 | 12,72 | 11,72 | 16,01 | 11,40 | 48,80 | 27,89 | 32,66 | 32,66 |
| 1000 | 7,95 | 11,10 | 13,66 | 13,81 | 63,21 | 28,49 | 31,45 | 29,25 |
| 1100 | 1,16 | 14,46 | 18,07 | 13,28 | 57,95 | 28,53 | 32,36 | 27,55 |
| 1200 | 0,26 | 16,08 | 15,65 | 0,62 | 17,02 | 25,30 | 26,54 | 9,90 |

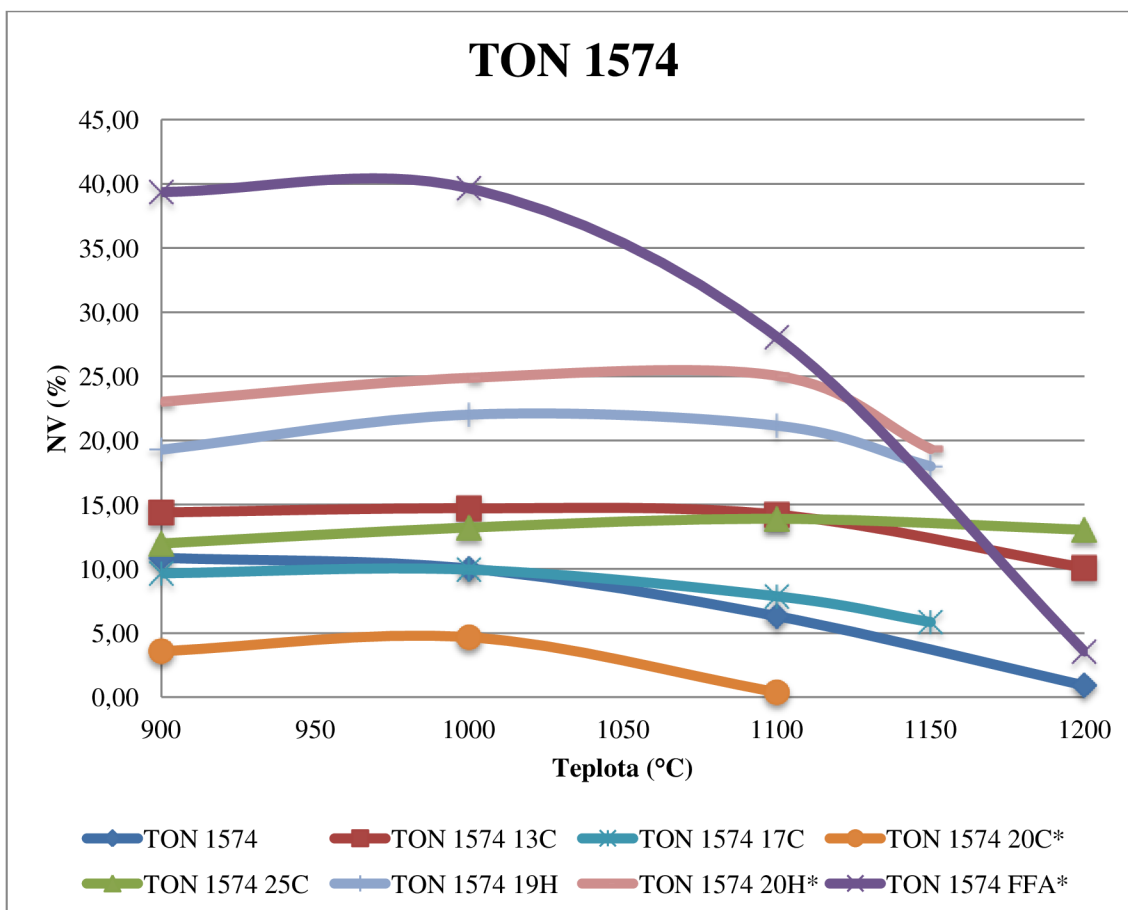


Graf 11. Nasákavost vzorků v závislosti na teplotě.

TON 1574

Tab. 32. Nasákavost TON 1574

| Nasákavost (%) | | | | | | | | | |
|----------------|----------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|---------------|--------------|---------------|
| Teplota (°C) | TON 1574 | TON 1574 13C | TON 1574 25C | TON 1574 FFA* | Teplota (°C) | TON 1574 17C | TON 1574 20C* | TON 1574 19H | TON 1574 20H* |
| 900 | 10,85 | 14,38 | 11,97 | 39,35 | 900 | 9,65 | 3,59 | 19,29 | 23,02 |
| 1000 | 10,01 | 14,71 | 13,21 | 39,64 | 1000 | 9,94 | 4,67 | 22,02 | 24,87 |
| 1100 | 6,31 | 14,22 | 13,90 | 28,05 | 1100 | 7,86 | 0,38 | 21,16 | 25,03 |
| 1200 | 0,91 | 10,08 | 13,04 | 3,55 | 1150 | 5,86 | - | 17,98 | 19,34 |



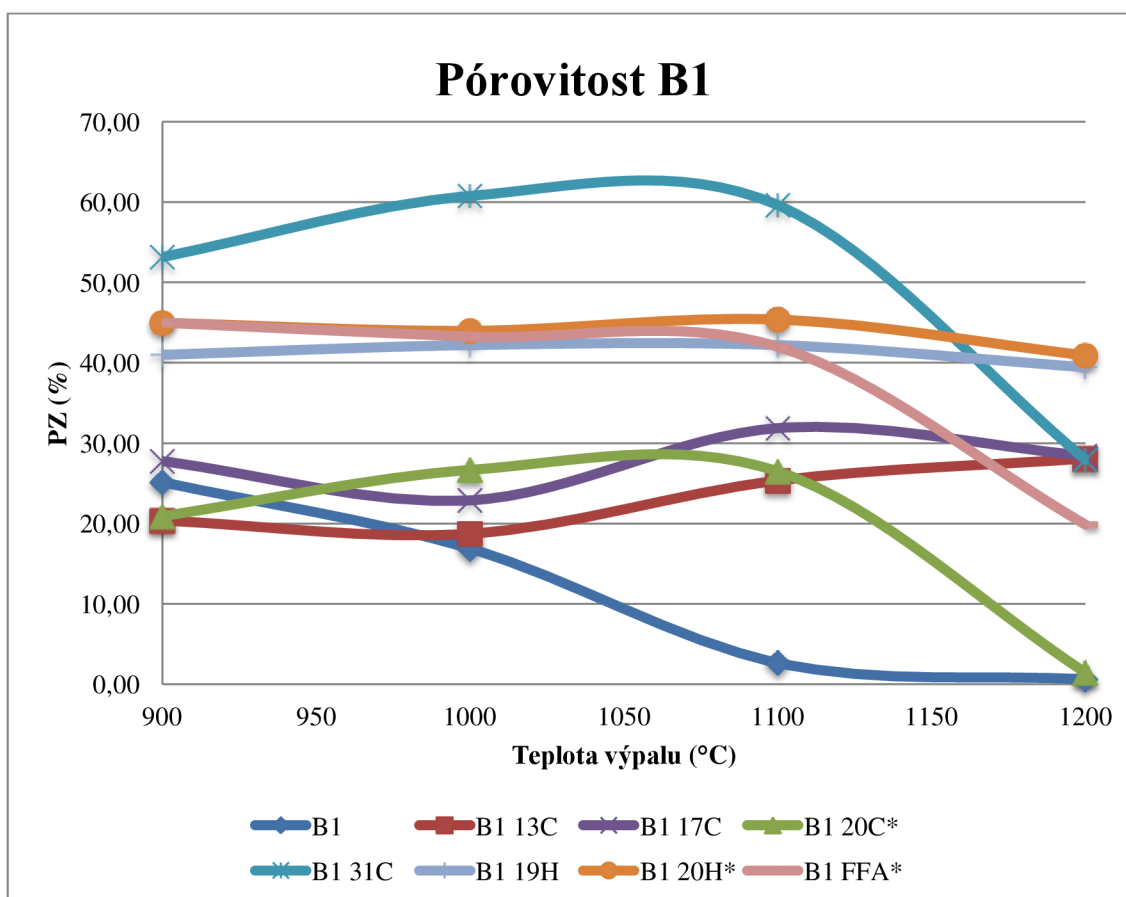
Graf 12. Nasákavost vzorků v závislosti na teplotě.

5.4. Pórovitost keramického střepu v závislosti na teplotě

B1

Tab. 33. Zdánlivá pórovitost vzorků z jílu B1

| Zdánlivá pórovitost (%) | | | | | | | | |
|-------------------------|-------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|---------|
| Teplota (°C) | B1 | B1 13C | B1 17C | B1 20C* | B1 31C | B1 19H | B1 20H* | B1 FFA* |
| 900 | 25,13 | 20,36 | 27,75 | 20,92 | 53,16 | 41,00 | 44,98 | 44,98 |
| 1000 | 16,86 | 18,73 | 22,89 | 26,67 | 60,75 | 42,21 | 43,97 | 43,25 |
| 1100 | 2,66 | 25,33 | 31,87 | 26,47 | 59,60 | 42,21 | 45,38 | 41,98 |
| 1200 | 0,61 | 28,07 | 28,43 | 1,41 | 27,93 | 39,45 | 40,91 | 19,85 |

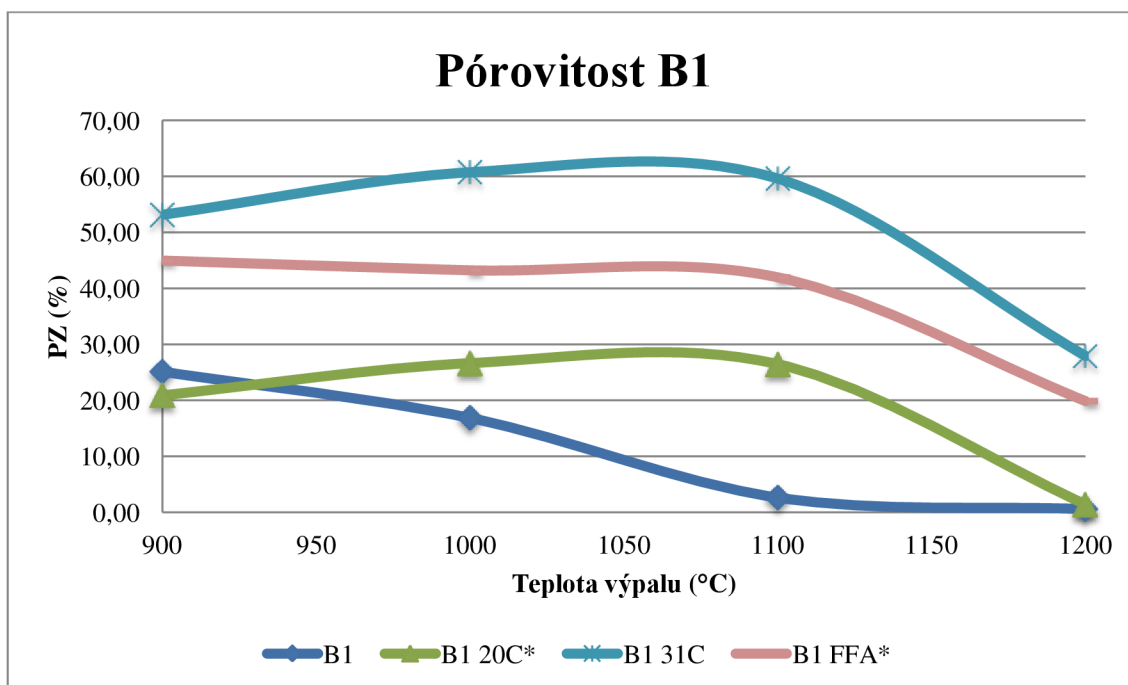


Graf 13. Pórovitost vzorků v závislosti na teplotě.

Na rozdíl od jílu, kde se pórovitost snižuje, u vzorků s CaO se pórovitost zvyšuje až do 1100 °C, poté následuje její snižování. Růst pórovitosti je zapříčiněn rozkladem CaCO_3 a následným vznikem anortitu.



Obr. 20. Změna pórovitosti s nárůstem teploty.



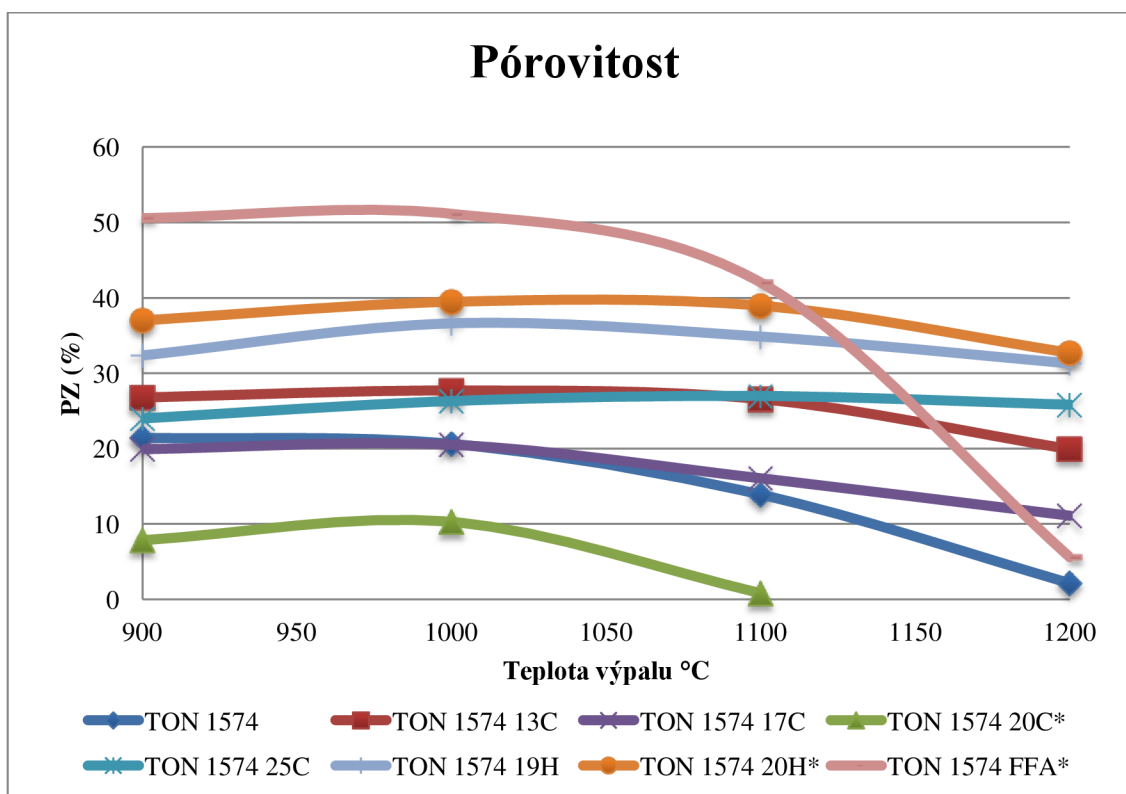
Graf 14. Pórovitost vzorků v závislosti na teplotě. Při různém obsahu CaO.

U vzorků B1 20C* a B1 31C, kde bylo použito nejvíce CaCO₃, pórovitost až do 1150°C stoupá. Při vyšších teplotách už následuje její snižování. U vzorků B1 20C* je při výpalu na 1200 °C pórovitost skoro nulová, čehož u ostatních vzorků dosaženo nebylo.

TON 1574

Tab. 34. Zdánlivá pórovitost vzorků z jílu B1

| Zdánlivá pórovitost (%) | | | | | | | | |
|-------------------------|----------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| Teplota (°C) | TON 1574 | TON 1574 13C | TON 1574 17C | TON 1574 20C* | TON 1574 25C | TON 1574 19H | TON 1574 20H* | TON 1574 FFA* |
| 900 | 21,44 | 26,77 | 19,91 | 7,84 | 24,00 | 32,37 | 36,99 | 50,59 |
| 1000 | 20,62 | 27,69 | 20,50 | 10,24 | 26,29 | 36,61 | 39,45 | 51,15 |
| 1100 | 13,89 | 26,55 | 16,04 | 0,80 | 26,96 | 34,86 | 38,94 | 42,04 |
| 1200 | 2,13 | 19,93 | 11,08 | - | 25,81 | 31,31 | 32,68 | 5,58 |



Graf 15. Pórovitost vzorků v závislosti na teplotě.

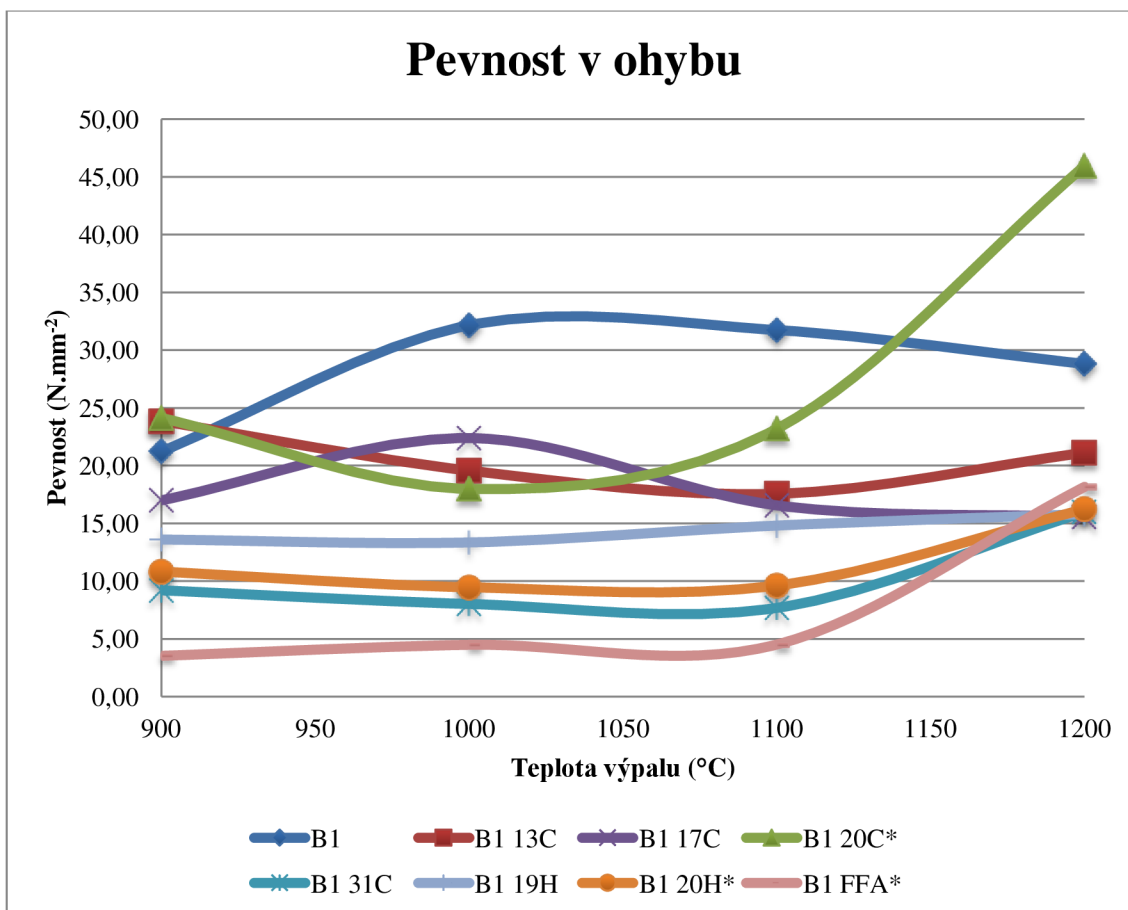
U samotného jílu TON 1574 byl viděn postupný pokles pórovitosti. U vzorků s přídavkem CaO je vidět podobný průběh, pouze je pórovitost vyšší a klesá pozvolněji. Nejzřetelnější snížení pórovitosti bylo zaznamenáno u skupiny vzorků TON 1574 FFA*, kde byl použit popílek. U vzorků s 20 % CaO je pórovitost nejnižší, je to způsobeno tím, že u vzorků dochází ke slinutí i u velmi nízkých teplot.

5.5. Pevnost v ohybu

B1

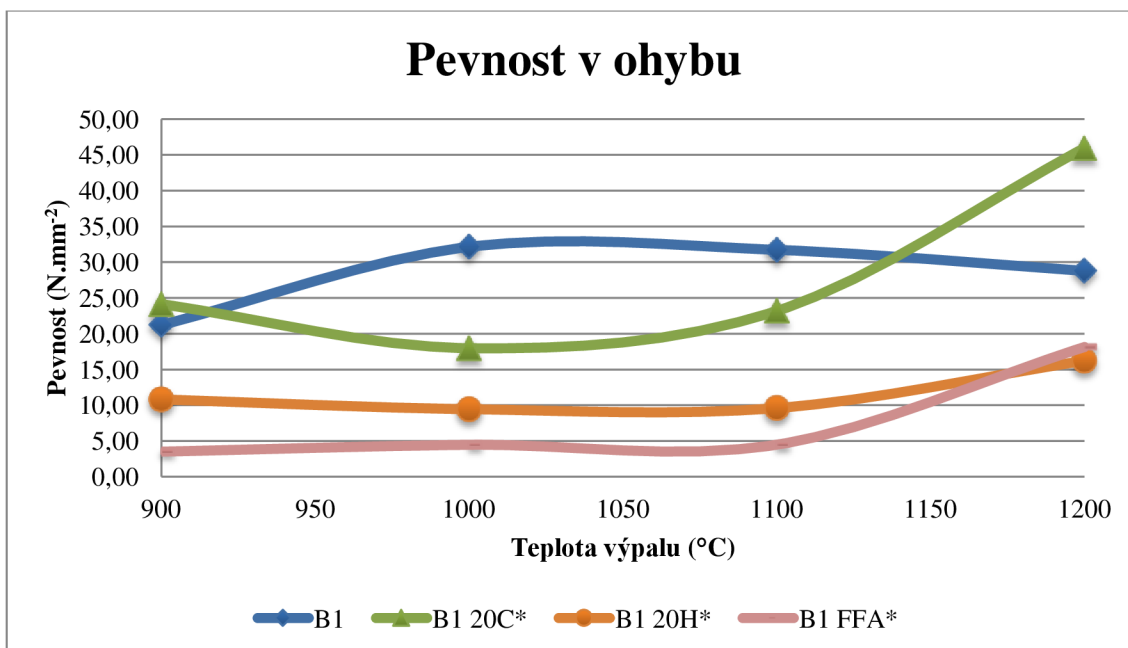
Tab. 35. Pevnost v ohybu pro jíl B1

| Pevnost v ohybu (N.mm ⁻²) | | | | | | | | |
|---------------------------------------|-------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|---------|
| Teplota (°C) | B1 | B1 13C | B1 17C | B1 20C* | B1 31C | B1 19H | B1 20H* | B1 FFA* |
| 900 | 21,24 | 23,84 | 17,00 | 24,13 | 9,20 | 13,59 | 10,81 | 3,52 |
| 1000 | 32,15 | 19,56 | 22,38 | 18,00 | 8,02 | 13,35 | 9,45 | 4,47 |
| 1100 | 31,73 | 17,55 | 16,56 | 23,21 | 7,69 | 14,81 | 9,61 | 4,50 |
| 1200 | 28,81 | 21,11 | 15,56 | 45,95 | 15,99 | 15,80 | 16,23 | 18,16 |



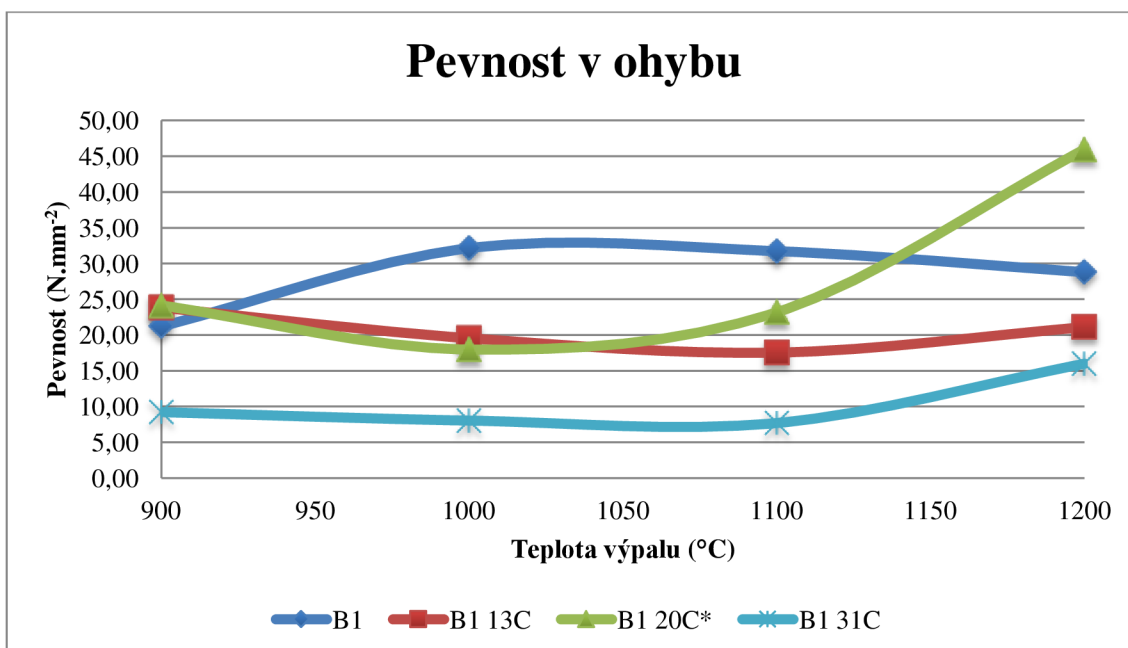
Graf 16. Pevnost v ohybu pro vzorky z jílu B1.

U jílu B1 vykazovaly vyšší pevnost vzorky, kde byl použit CaCO_3 jako zdroj CaO . Při použití Ca(OH)_2 byla pevnost podobná nebo nižší. Průběh pevností v ohybu u vzorků s CaO je odlišný než u samotného jílu. Pevnosti při výpalu do $1000\text{ }^\circ\text{C}$ klesají, od tohoto bodu pevnost roste spolu s teplotou.



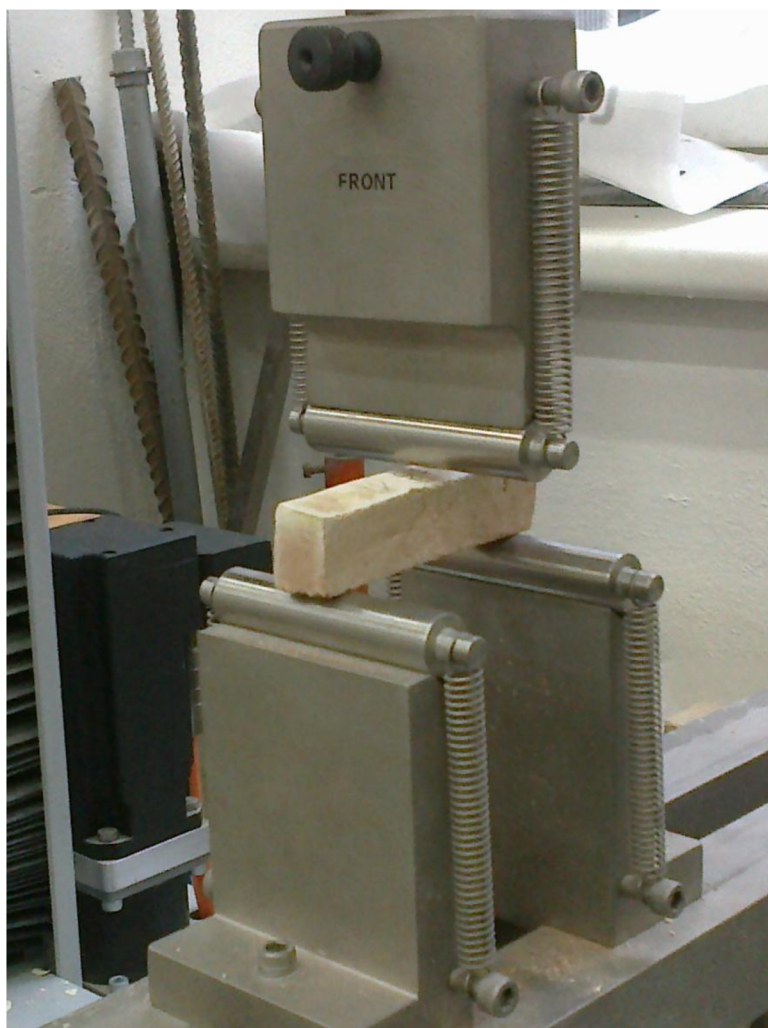
Graf 17. Změna průběhu pevností v závislosti na zdroji CaO.

Nejlepšího výsledku jsme dosáhli u vzorků B1 20C*, kde byla pevnost v průměru $45,95 \text{ N.mm}^{-2}$ při výpalu na $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Dále je zajímavý růst pevnosti u vzorků B1 FFA*, zde se pevnost při výpalu na $900, 1000$ a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ pohybuje okolo 4 N.mm^{-2} a při výpalu na $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ se pevnost zvýší až na 18 N.mm^{-2} .



Graf 18. Změna pevnosti v ohybu s různým obsahem CaO.

Pro dosažení ideálních pevností je potřeba přesný poměr oxidů. Při obsahu CaO menším nebo větším už tak vysokých pevností nebylo dosaženo.

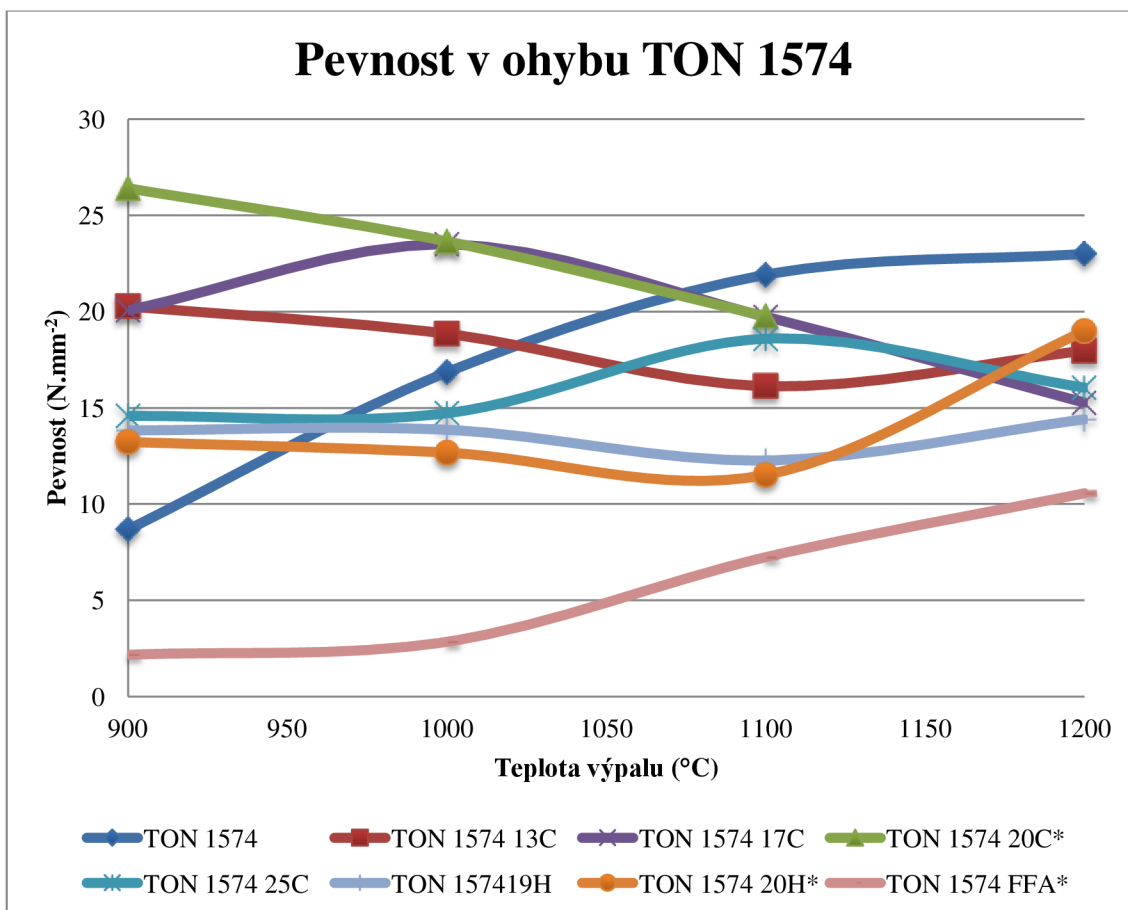


Obr. 21. Zkouška pevnosti v ohybu.

TON 1574

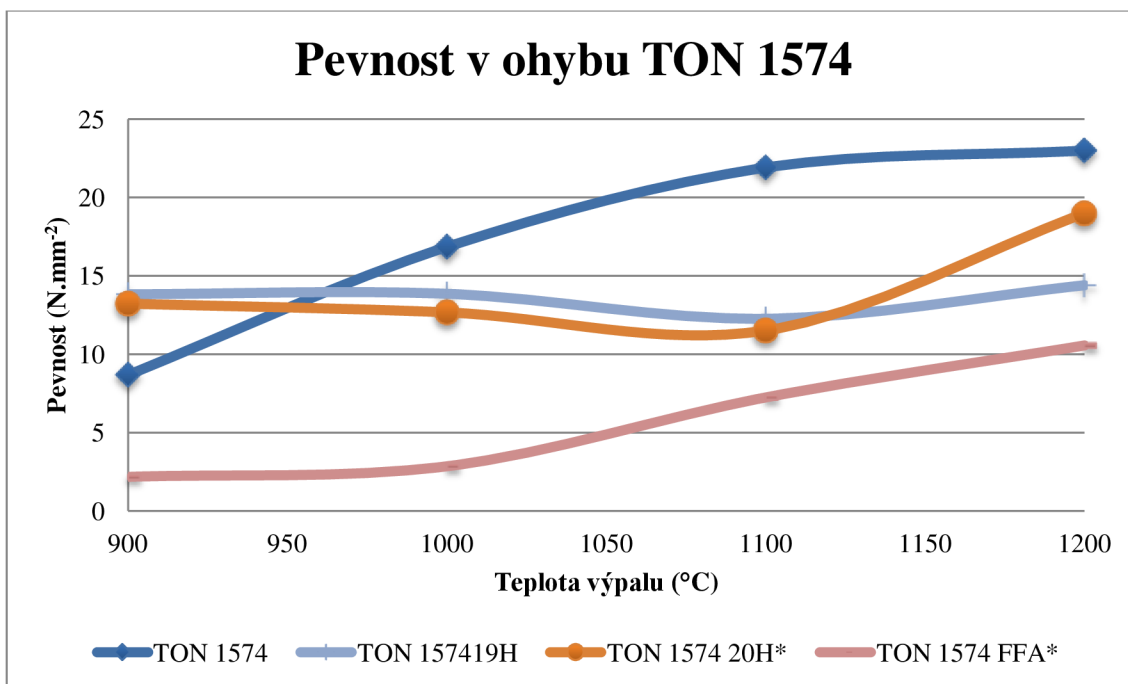
Tab. 36. Pevnost v ohybu pro jíl TON 1574

| Pevnost v ohybu (N.mm ⁻²) | | | | | | | | |
|---------------------------------------|----------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| Teplota (°C) | TON 1574 | TON 1574 13C | TON 1574 17C | TON 1574 20C* | TON 1574 25C | TON 1574 19H | TON 1574 20H* | TON 1574 FFA* |
| 900 | 8,693 | 20,275 | 20,069 | 26,405 | 14,578 | 13,826 | 13,227 | 2,179 |
| 1000 | 16,856 | 18,849 | 23,479 | 23,644 | 14,722 | 13,855 | 12,669 | 2,856 |
| 1100 | 21,913 | 16,135 | 19,72 | 19,758 | 18,585 | 12,273 | 11,516 | 7,242 |
| 1200 | 22,999 | 17,972 | 15,263 | - | 16,046 | 14,397 | 18,99 | 10,559 |



Graf 19. Průměrná pevnost v závislosti na teplotě výpalu.

Vzorky s CaO vykazovaly vyšší pevnosti než vzorky referenční už při výpalu na 900 °C a s rostoucí teplotou jejich pevnost klesala. Vzorky s popílkem se průběhem pevností přibližují vzorkům pouze z jílu, více než zbylé vzorky z jílu TON 1574 a zdroje CaO.



Graf 20. Pevnost v ohybu a její rozdíl s odlišným zdrojem CaO.

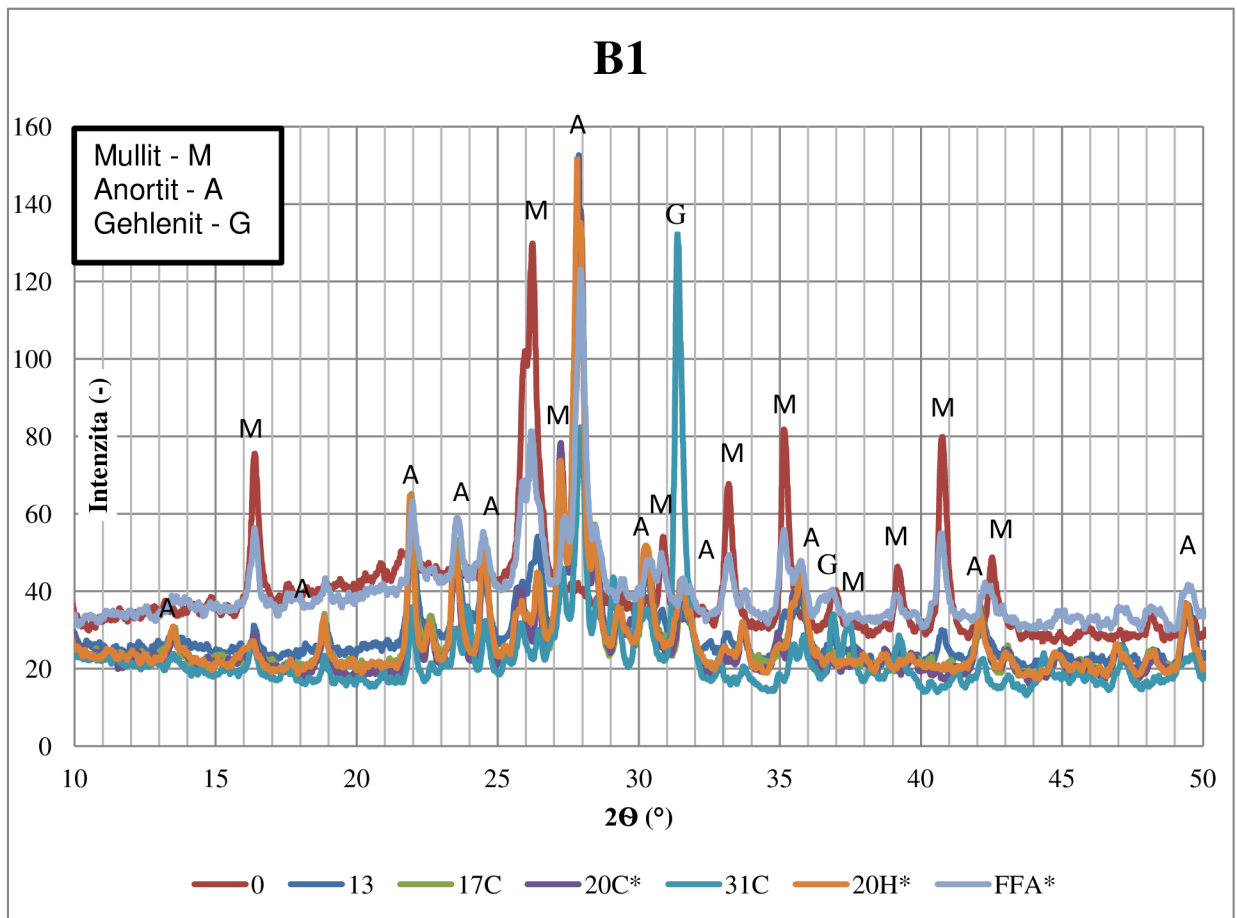
Při použití obsahu 20 % CaO, kde byl jako zdroj použit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se pevnost v ohybu při výpalu na 1200 °C přiblížila referenčním vzorkům. Výrazný růst pevnosti až o 8 $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ byl zaznamenán u vzorků s popílkem, kde pevnost rostla s teplotou od 1000 °C z 3 $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ na 10,5 $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ při 1200 °C.

5.6. RTG

Metoda RTG analýzy je založena na odrazu rentgenového záření. Při průchodu záření krystaly se záření ohýbá a dopadá na detektor. Zjišťuje se úhel odrazu a intenzita odraženého záření. Podle úhlu odrazu RTG záření se zjistí obsažený minerál. Analýza slouží k získání mineralogického (fázového) složení u krystalických látek. [8]

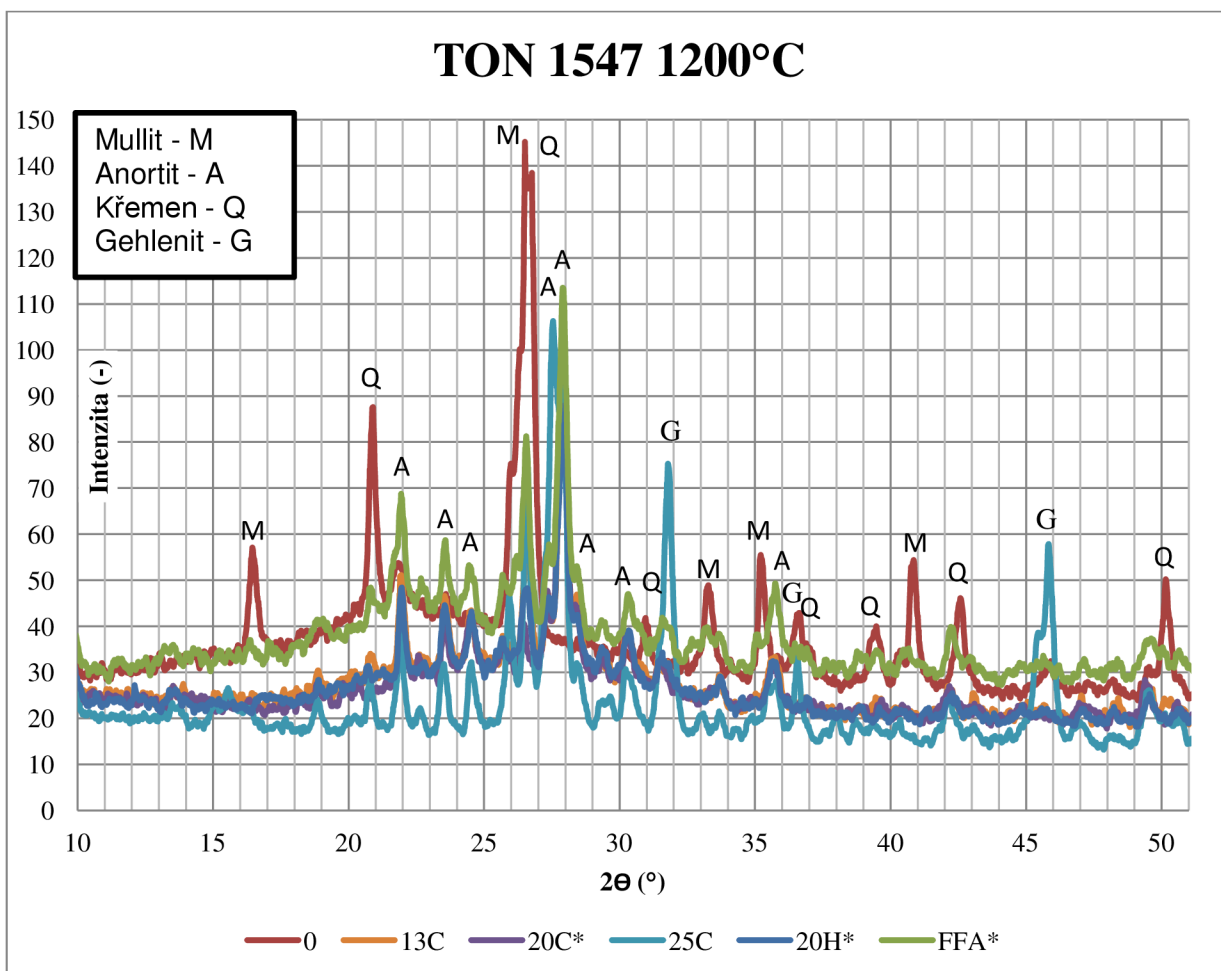


Obr. 22. Příprava vzorků na RTG analýzu.



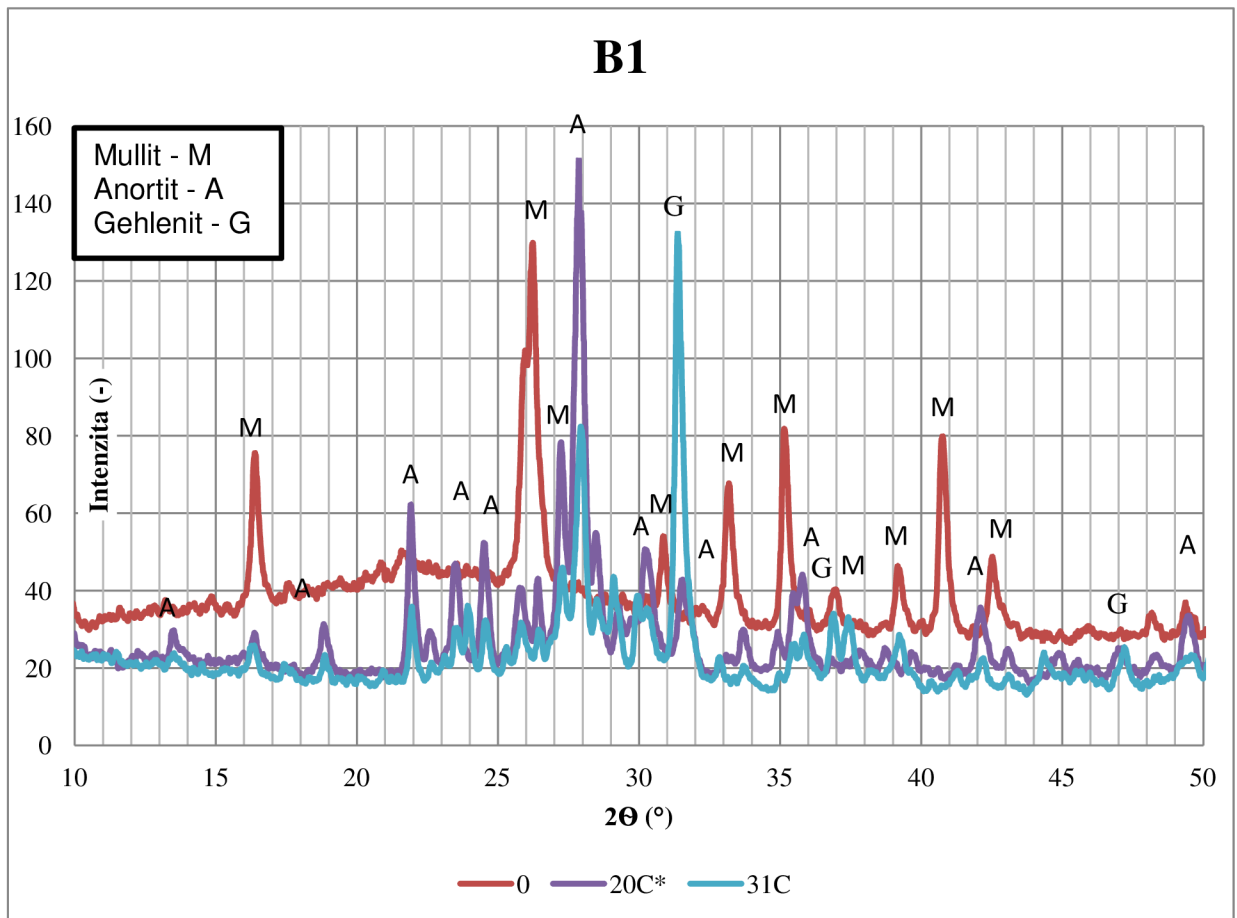
Graf 21. RTG diagram vzorků z jílu B1 s různým obsahem CaO.

Po výpalu vzniká ve vzorcích samotného jílu hlavně mullit. U vzorků s popílkem je vidět snížený obsah mullitu a vznik anortitu. U vzorků kde byl použit jako zdroj CaO CaCO_3 nebo $\text{Ca}(\text{OH})_2$, je zřetelné zvýšení obsahu anortitu do určitého množství CaO. U vzorků samotného jílu a vzorků s popílkem je zřetelný podíl skelné fáze. U vzorků s CaO už je patrná převaha fáze krystalické. Intenzita anortitu u vzorků B1 13C, 17C, 20C, 20H je srovnatelná.



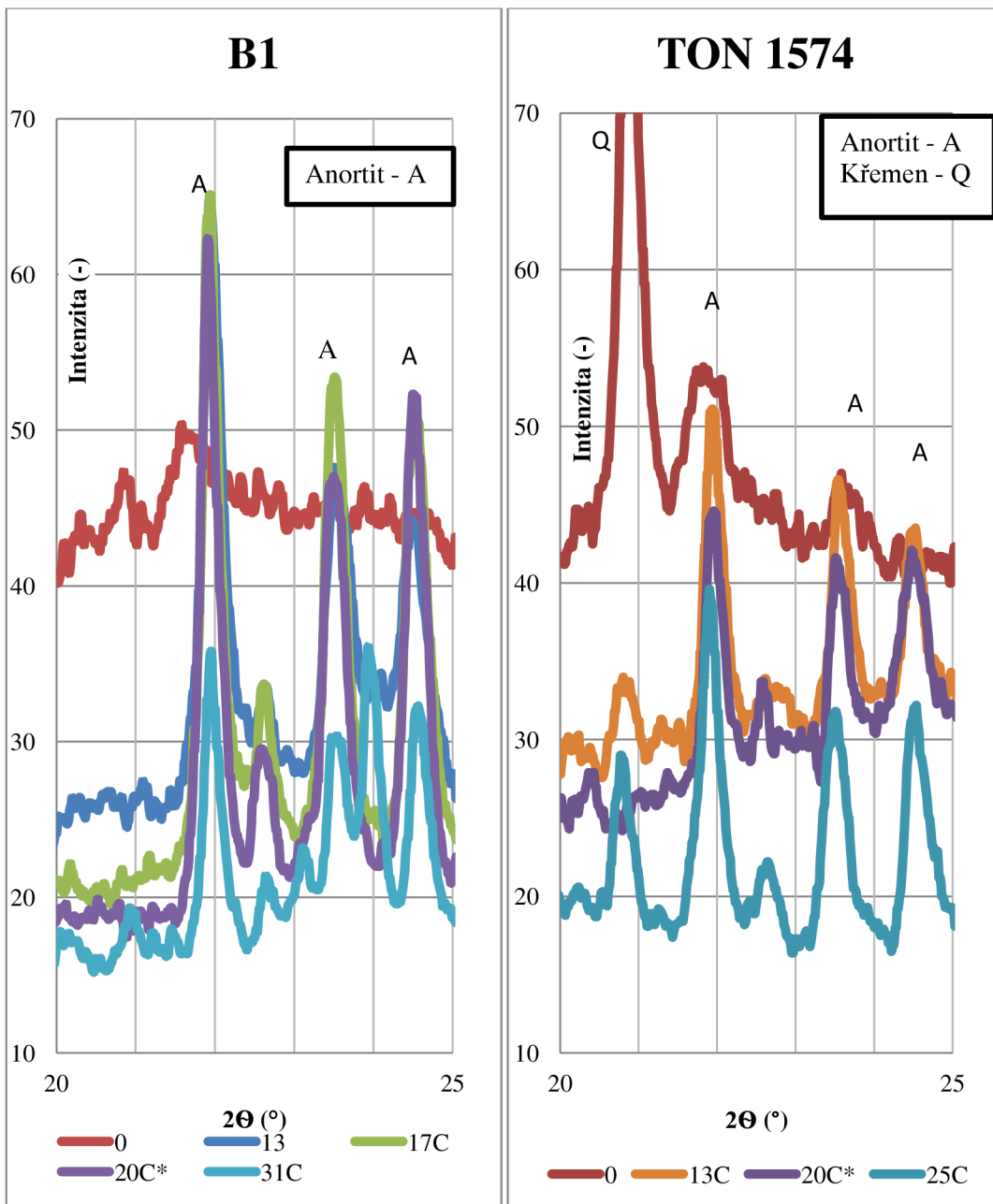
Graf 22. RTG diagram vzorků z jílu TON 1574 s různým obsahem CaO.

U vzorků z jílu TON 1574 je zřetelná skelná fáze i po přidání CaO, její podíl je však nižší. Nejnižší podíl skelné fáze je patrný u vzorků TON 1574 25C. Při výpalu na 1200 °C je na RTG diagramu vidět anortit, mullit, křemen a gehlenit. Gehlenit vzniká u vzorků s nejvyšším obsahem CaO.



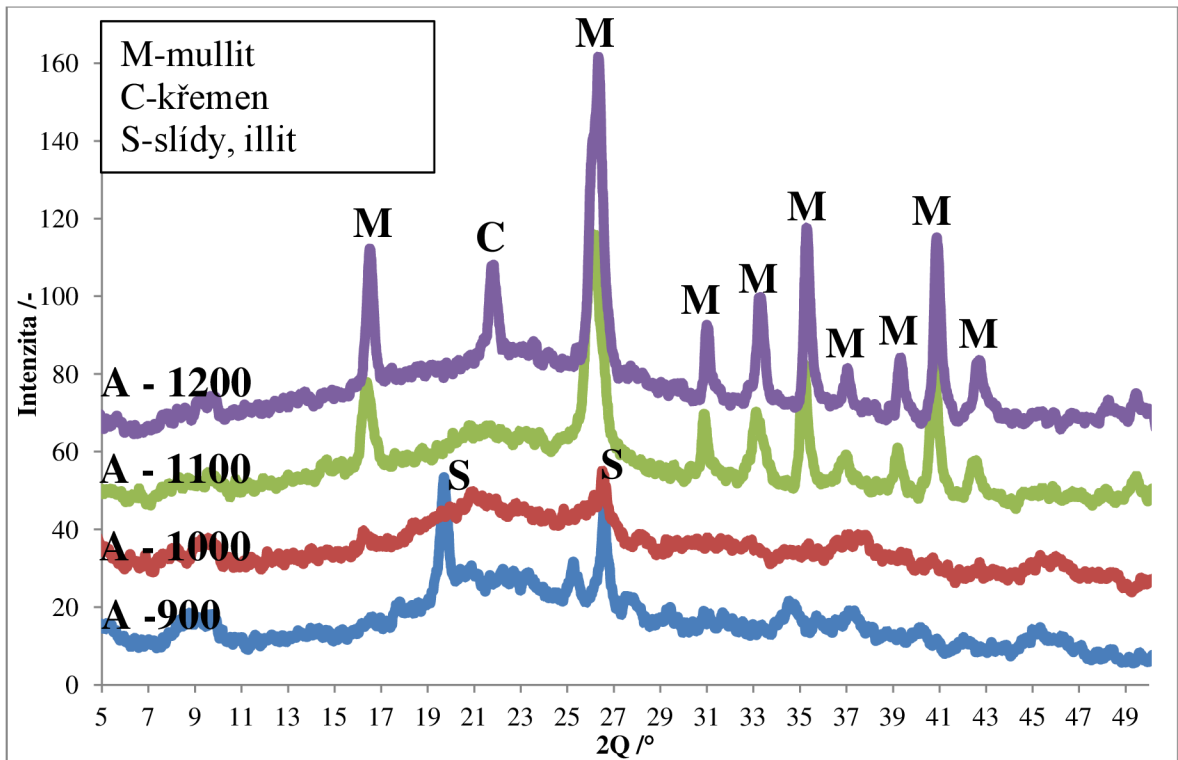
Graf 23. RTG diagram vzorků B1 s různým obsahem CaO.

U samotného jílu vzniká pouze minerál mullit. S rostoucím obsahem CaO se intenzita mullitu snižuje. Ve vzorcích převažuje anortit. Jestliže je obsah CaO příliš vysoký anortit ztrácí na intenzitě. Tento průběh je u obou jílu srovnatelný.



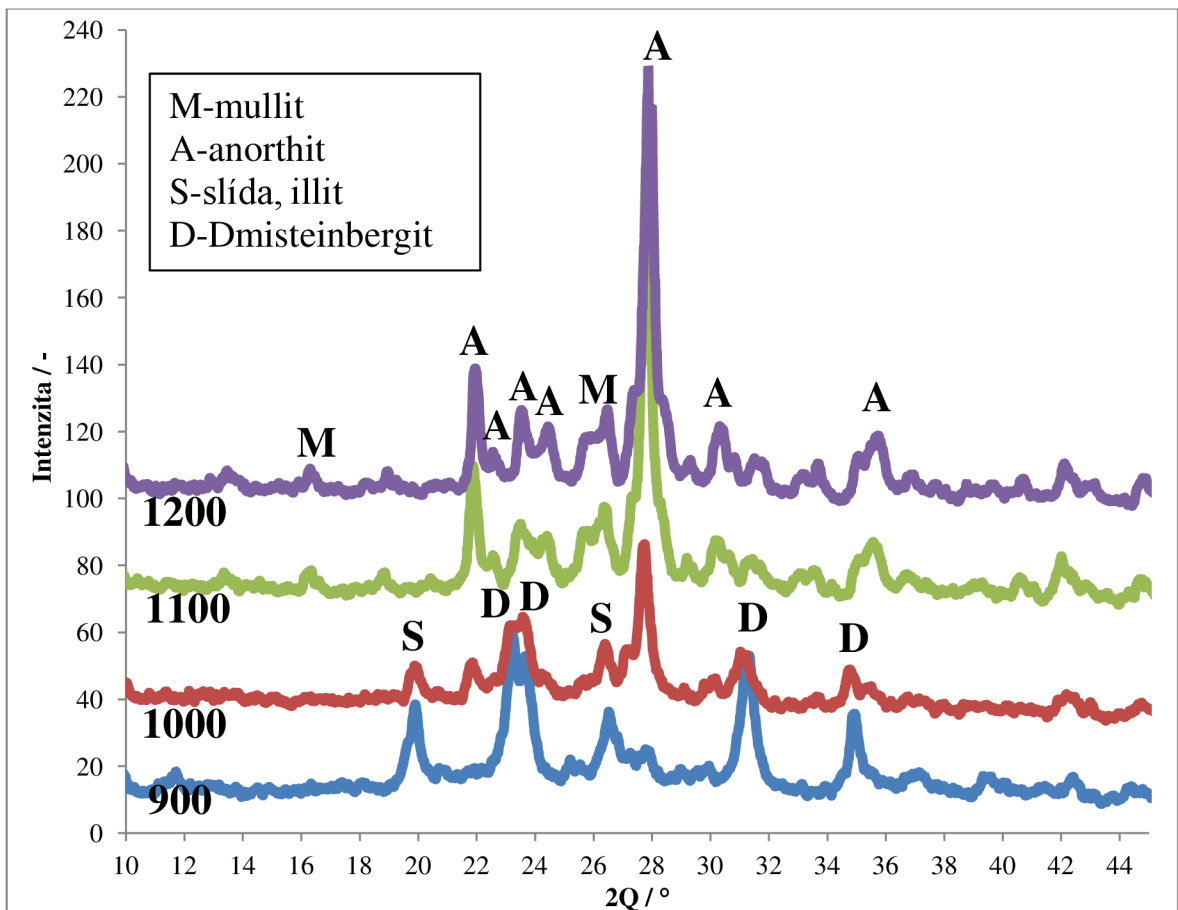
Graf 24. Změna intenzity anortitu na obsahu CaO. RTG diagram.

S rostoucím obsahem CaO se zvyšuje intenzita anortitu do určité míry. Jestliže je obsah CaO příliš vysoký, anortit ztrácí na intenzitě. Tento vývoj je pozorován u jílu B1 i u jílu TON 1574, u kterého nejsou píky anortitu tak intenzivní. U vzorků B1 s CaO je vidět výrazné snížení skelné fáze. U jílu TON 1574 není tento jev tak výrazný, zde i vzorky s CaO mají významný podíl skelné fáze, pouze u vzorků TON 1574 25C převažuje podíl krystalické fáze.



Graf 25. Mineralogické složení. RTG diagram.

U vzorků samotného jílu je s rostoucí teplotou vidět vznik mullitu. Ve vzorcích je nepatrné množství CaO, proto nemůže vznikat anortit.

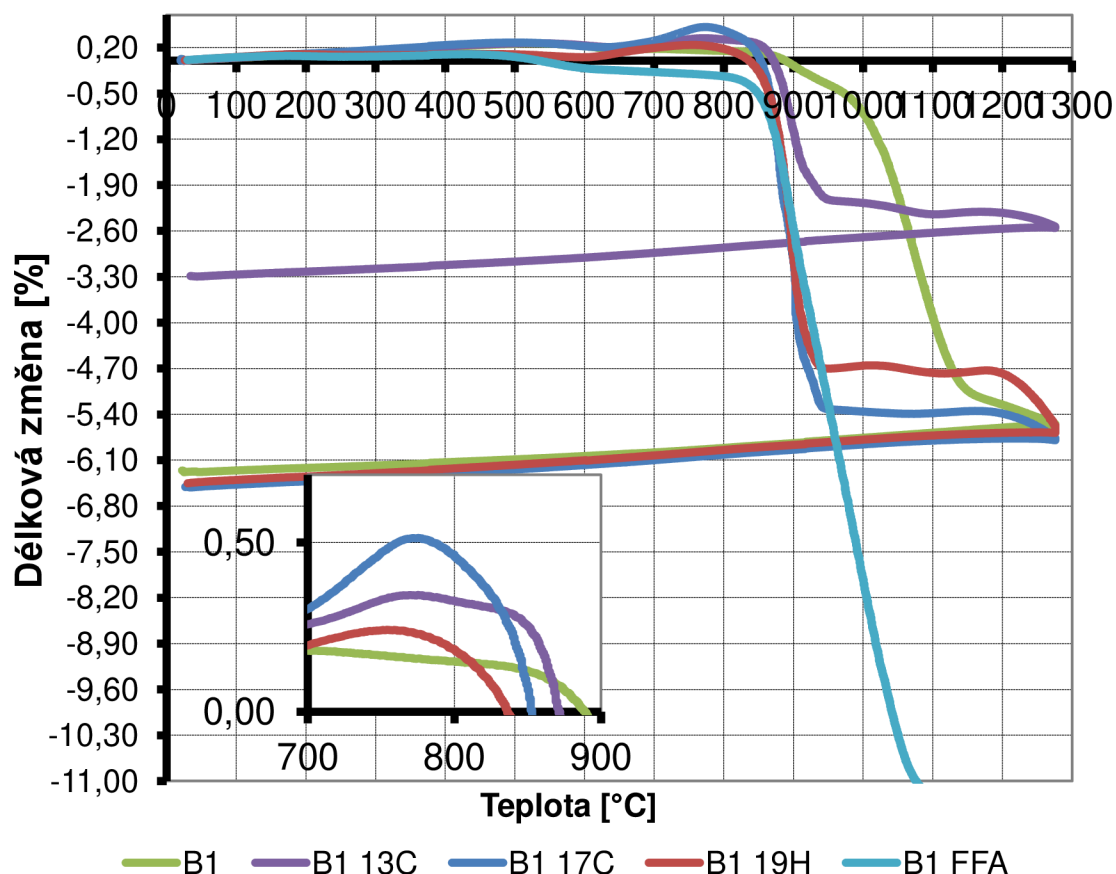


Graf 26. Mineralogické složení B1 + 20 % CaCO₃. RTG diagram.

Na obrázku můžeme vidět RTG diagram vzorku B1 s přidavkem 20 % CaCO₃. Při výpalu na teplotu 900 °C anortit nevzniká, vzniká pouze Dmisteinbergit, který má stejný chemický vzorec ale hexagonální formu. S rostoucí teplotou výpalu začíná vznikat anortit, mullit, a postupně mizí předešlé fáze.

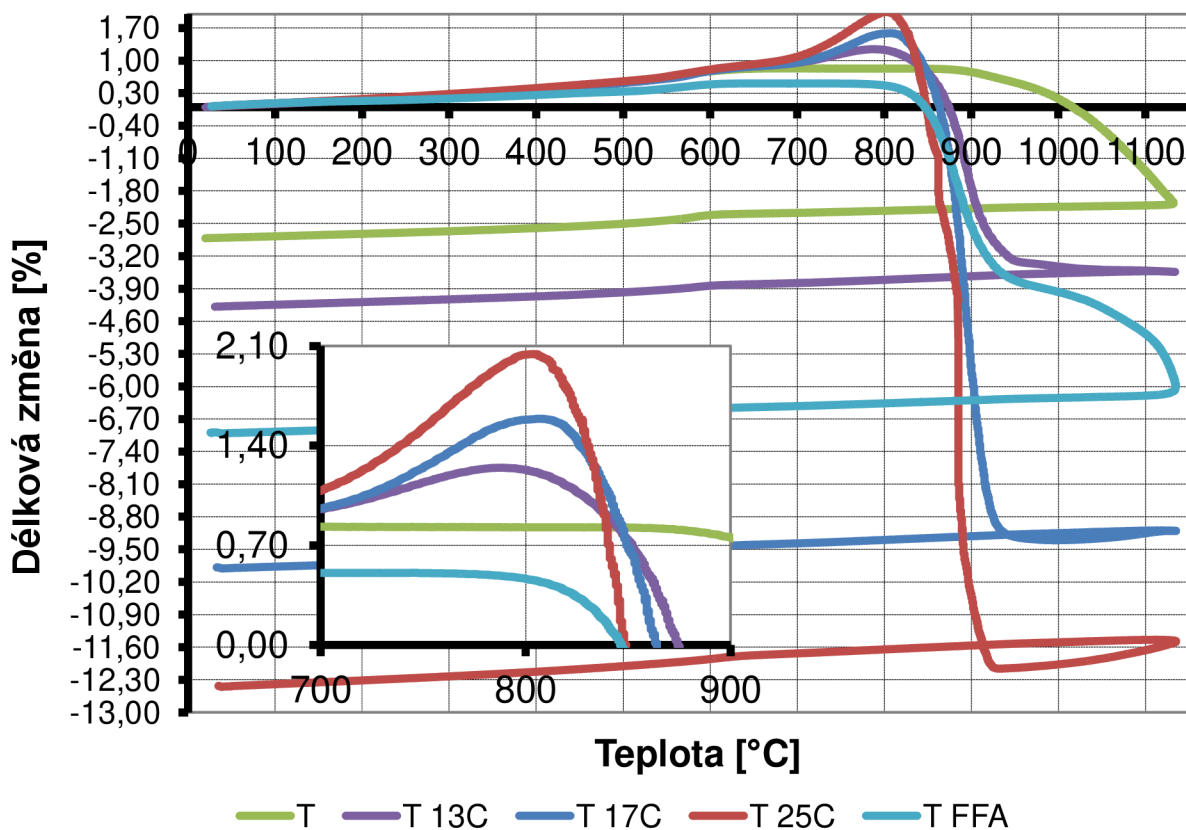
5.7. DKTA

Slouží ke stanovení délkových změn v závislosti na rostoucí a klesající teplotě. Vznikají nevratné objemové změny, které jsou důsledkem chemických a fyzikálních jevů v keramickém střepe. [8]



Graf 27. DKTA analýza B1.

Přidáním 13 % CaO bylo dosaženo snížení smrštění při výpalu. Vzorky s CaO se začaly zmenšovat už při nižších teplotách, při teplotě 950 °C se smrštění zastavuje následkem počátku vzniku anortitu. U vzorků bylo celkové smrštění srovnatelné s vzorky jílu. Zatímco u samotného jílu je průběh smršťování pozvolnější. Popílek má ve vzorcích spíše funkci taviva, proto zde smrštění dosahovalo tak velké hodnoty. Vzorek měl takové rozměry, které už nebyly přístrojem měřitelné. Na zvětšené části je vidět nárůst objemu následkem rozkladu vápence.



Graf 28. DKTA analýza TON 1574.

Na křivkách DKTA bylo pozorováno zvětšení objemu při teplotě okolo 800 °C. Na zvětšené části bylo zřetelné to, že se tento jev týká pouze vzorků s CaCO_3 . Je to způsobeno jeho rozkladem a unikáním plynu CO_2 . Výraznější jev je u vzorků z jílu TON 1574, tento jíl začíná slinovat při nižších teplotách. V průběhu vzniku plynu se objem rychle zvětší a po uvolnění plynu se vzorky začínají rychle smršťovat.

5.7.1. Výpočet součinitele délkové teplotní roztažnosti

B1

TON 1547

$$\alpha = \frac{1}{l_0} * \frac{dl}{dt} [K^{-1}]$$

$$l_0 = 89,44 \text{ mm}$$

$$l_0 = 93,18 \text{ mm}$$

$$dl = 0,19 \text{ mm}$$

$$dl = 0,3 \text{ mm}$$

$$dt = 470 \text{ K}$$

$$dt = 470 \text{ K}$$

$$\alpha = \frac{1}{89,44} * \frac{0,19}{470}$$

$$\alpha = \frac{1}{93,18} * \frac{0,3}{470}$$

$$\alpha = 45,20 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha = 68,50 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$$

Tab. 37. Střední součinitel délkové teplotní roztažnosti pro t od 30 do 500 °C.

| Jíl B1 | l_0 (mm) | α (10^{-7} K^{-1}) |
|---------------|------------------------------|--|
| B1 | 89,44 | 45,20 |
| B1 13C | 92,41 | 51,09 |
| B1 17C | 87,99 | 65,29 |
| B1 19H | 83,35 | 71,48 |
| B1 FFA* | 74,25 | 110,00 |

Tab. 38. Střední součinitel délkové teplotní roztažnosti pro t od 30 do 500 °C.

| Jíl TON 1574 | l_0 (mm) | α (10^{-7} K^{-1}) |
|---------------------|------------------------------|--|
| TON 1574 | 93,18 | 68,50 |
| TON 1574 13C | 92,01 | 71,84 |
| TON 1574 17C | 84,91 | 78,18 |
| TON 1574 25C | 86,27 | 104,70 |
| TON 1574 FFA* | 87,60 | 80,15 |

6. Závěr

Složení surovinové směsi je rozhodujícím faktorem pro vznik anortitu. Vznik ovlivňuje jak obsah oxidu vápenatého, tak i jeho zdroj. Oxidy musí být v určitém poměru, při nedodržení poměrů nemusí dojít k vzniku anortitu v takové míře nebo k němu nedojde vůbec. Optimálním poměrem je 1 : 1 : 2, CaO : Al₂O₃ : SiO₂.

Anortit vzniká v keramickém střepu následkem reakcí. Mohou to být dva způsoby, buď reakcí vzniklého gehlenitu s metakaolinitem a s oxidem křemičitým na stabilní fázi anortit, nebo reakcí vzniklého mullitu s oxidem vápenatým a oxidem křemičitým.

Závisí i na režimu výpalu, na atmosféře v peci a rychlosti zahřívání. Při pomalejším náběhu teplot v peci začíná anortit krystalizovat při nižších teplotách. S postupným zvyšováním teploty se počátek krystalizace projeví s vyšší teplotou.

Anortit velmi ovlivňuje výsledné vlastnosti keramického střepu. Je to krystalická fáze a má pozitivní vliv hlavně na pevnost a tvrdost. Odlišných vlastností u stejného obsahu oxidu vápenatého můžeme dosáhnout použitím jeho různých zdrojů. Při použití uhličitanu vápenatého, který se rozkládá na oxid vápenatý a oxid uhličitý při teplotách nad 825 °C, se zvětšuje objem i pórovitost. Použití tohoto zdroje může snižovat výsledné pevnosti keramického střepu. Pro dosažení vyšší pevnosti se musí vypalovat na vyšší teploty. Při použití hydroxidu vápenatého, který se rozkládá za výrazně nižších teplot, se vzorek při teplotách nad 900 °C příliš nezvětšuje. A výsledné pevnosti jsou vyšší už při nižších teplotách (900 °C) a s rostoucí teplotou klesají.

Na výsledné vlastnosti má významný vliv i použitý jíl. Při použití jílu B1, bylo dosaženo lepších vlastností hlavně pevnosti v ohybu. Při obsahu 20 % CaO a výpalu na 1200 °C, kde byl jako zdroj použit vápenec, byla pevnost vzorků až dvakrát vyšší než u ostatních. U vzorků z jílu TON 1574 byla zaznamenána vyšší pevnost oproti referenčním vzorkům už při teplotě 900 °C. Pevnost u vzorků s CaO klesala s rostoucí teplotou, zatím co u referenčních vzorků stoupala.

Anortit při krystalizaci zvětšuje objem vzorku. Významný vliv na délkové změny má použitý zdroj. Při použití vápenného hydrátu se smrštění zastavuje. A vzorky si při výpalu do 1100 °C zachovávají poměrně stejný rozměr, nad tuto teplotu smrštění nabývá vyšších hodnot. Při použití CaO byl sledován podobný průběh do obsahu CaO 20 %, pokud je dávkování vyšší, vzorky svůj objem při výpalu zvětšují. Při použití popílku je smršťování vzorků nejvýraznější, je to způsobeno vyšším obsahem vody v plastickém těstě a hlavně tím, že se při výpalu chová popílek spíše jako tavivo. Vhodnější způsob výroby vzorků s přídavkem by bylo lisování s minimálním obsahem vody, nedocházelo by k tak velkému smrštění při sušení.

U referenčních vzorků a vzorků s popílkem pórovitost klesá s rostoucí teplotou. U ostatních vzorků pórovitost v intervalu od 900 °C do 1150 °C roste, je to způsobeno rozpadem zbylého vápence i krystalizací anortitu. Při vyšších teplotách pórovitost klesá. Anortit už nevzniká, vzorek slinuje.

S rostoucím obsahem CaO v surovinové směsi se zvyšuje střední součinitel délkové teplotní roztažnosti. Celkově nižších hodnot bylo dosaženo u jílu B1, ve srovnání s TON 1574.

7. Použitá literatura:

- [1] Hanykýř, V.; Kutzendörfer, J. *TECHNOLOGIE KERAMIKY*, 2008th ed.; Silikátový svaz: Praha, 2008.
- [2] Tai, W.; Kimura, K.; Jinnai, K. A new approach to anorthite porcelain bodies using nonplastic raw materials. [Online]. <http://www.sciencedirect.com/>
- [3] Sutcu, M.; Akkurt, S. Utilization of recycled paper processing residues and clay of different sources for the production of porous anorthite next term ceramics. [Online]. <http://www.sciencedirect.com/>
- [4] Kurama, S.; Ozel, E. The influence of different CaO source in the production of anorthite next term ceramics. [Online]. <http://www.sciencedirect.com/>
- [5] Traoré, K; Kabré, T. S. Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix. [Online]. <http://www.sciencedirect.com/>
- [6] ČSN EN 14411. Keramické obkladové prvky - Definice, klasifikace, charakteristiky a označování. Český normalizační institut, 2007. 72 p.
- [7] ortonceramic. ORTON JR., Edward. [online]. 04/27/10. [cit. 2012-01-10]. Dostupné z: <http://www.ortonceramic.com/pyrometrics/industrial/ptcr.shtml>
- [8] Sokolář, R.; Smetanová, L. *Keramika-laboratoře*, Brno 2006th ed. [online]; VUT v Brně, Fakulta stavební, pp 7–41. (accessed Jan 08, 2012).
- [9] Sokolář, R. Keramické obkladové prvky na bázi popílkovitého střeptu. In *MATERIÁLOVÉ INŽENÝRSTVÍ, XII. MEZINÁRODNÍ VĚDECKÁ KONFERENCE*; Ed.; 2009; pp 155–158.

8. Seznam použitých zkratek a symbolů:

KAlSi_3O_8 : draselný živec

$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$: sodný živec

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: vápenatý živec (anortit)

$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$: mullit

$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$: gehlenit

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$: anortit

CaCO_3 : vápenec, uhličitan vápenatý, kalcit

CaO : oxid vápenatý

$\text{Ca}(\text{OH})_2$: hydroxid vápenatý, vápenný hydrát

MgO : oxid hořečnatý

Fe_2O_3 : oxid železitý

TiO_2 : oxid titaničitý

Al_2O_3 : oxid hlinitý

SiO_2 : oxid křemičitý

Na_2O : oxid sodný

K_2O : oxid draselný

zž: ztráty žíháním

μm : mikrometr

mm: milimetr

g.l^{-1} : gram na litr

%: procento

$^{\circ}\text{C}$: stupeň celsia

N.mm^{-2} : newton na milimetr čtvereční, dříve MPa

RTG: Rentgenová difrakční analýza

DTA: Diferenční termická analýza

DSC: Diferenční kompenzační (skenovací) kalorimetrie

DKTA: Kontrakčně dilatometrická termická analýza

SEM : Rastrovací elektronový mikroskop