

1.2 Neplastické vrstevnaté suroviny

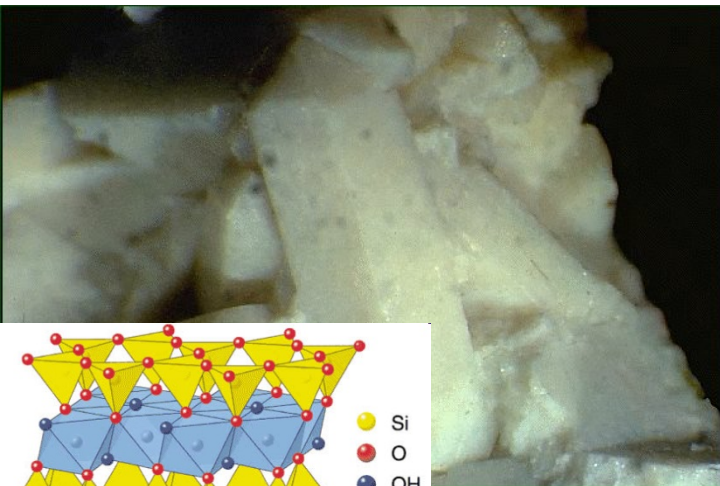
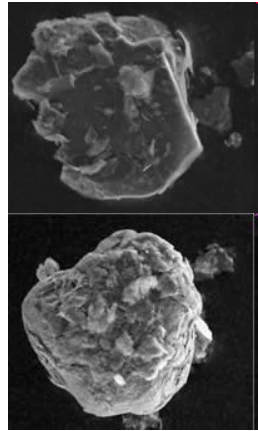
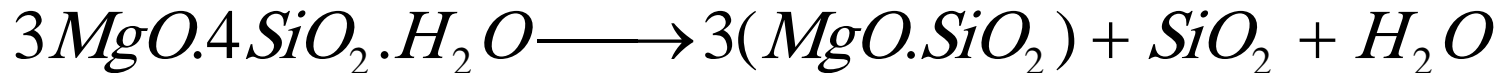
- Struktura jílových minerálů x neplastický charakter
- Nejvýznamnější: mastek a talek ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$),

Talek - velké lístkovité krystaly,

Mastek – malé neorientované krystaly, hutná struktura.

- příprava hořečnaté keramiky (např. cordierit, forsterit, steatit)

Plastičnost se zvyšuje dlouhým mletím x sklon k orientaci částic (textura) → kalcinace ($1200 - 1400\text{ }^\circ\text{C}$) před mletím - **enstatit** $\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$:



Kalcinace:

- zkrácení doby mletí mastku, resp. talku,
- snížení smrštění surovinové směsi.

Ztráta žháním / $1100\text{ }^\circ\text{C}$ / $6,2 \pm 0,50\%$;

Fe_2O_3 $0,19 \pm 0,1\%$; MgO $31,5 \pm 0,5\%$; CaO $0,7 \pm 0,2\%$; SiO_2 $60,2 \pm 0,5\%$; Al_2O_3 $0,6 \pm 0,1\%$; $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ $0,01\%$ max;

Sypná hmotnost: $420-510\text{ kg/m}^3$

Tvrdost: 1

1.3 Neplastické keramické suroviny

- nejsou schopny po rozdělání s vodou vytvořit plastické těsto.
- obvykle příměsí do plastických keramických surovin (jílovinových zemin), ve speciální keramice i jako základní surovina výrobní směsi s příměsí např. pojiva (jíl, vodní sklo, fosforečnany apod.).

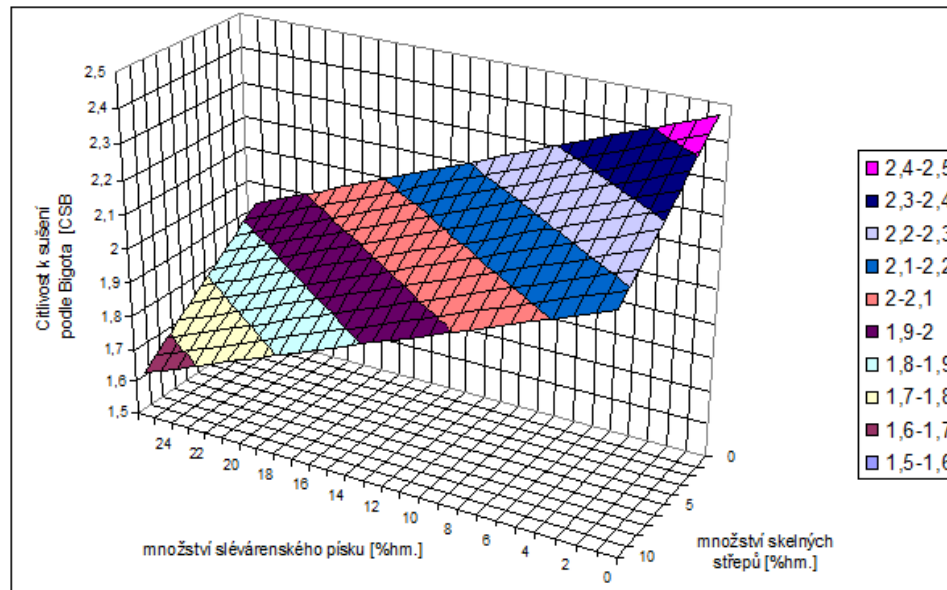
Podle funkce:

- **ostřiva,**
- **taviva,**
- **lehčiva.**

Některé více funkcí současně – např. živce v plastickém těstě ostřivo, při výpalu tavivo

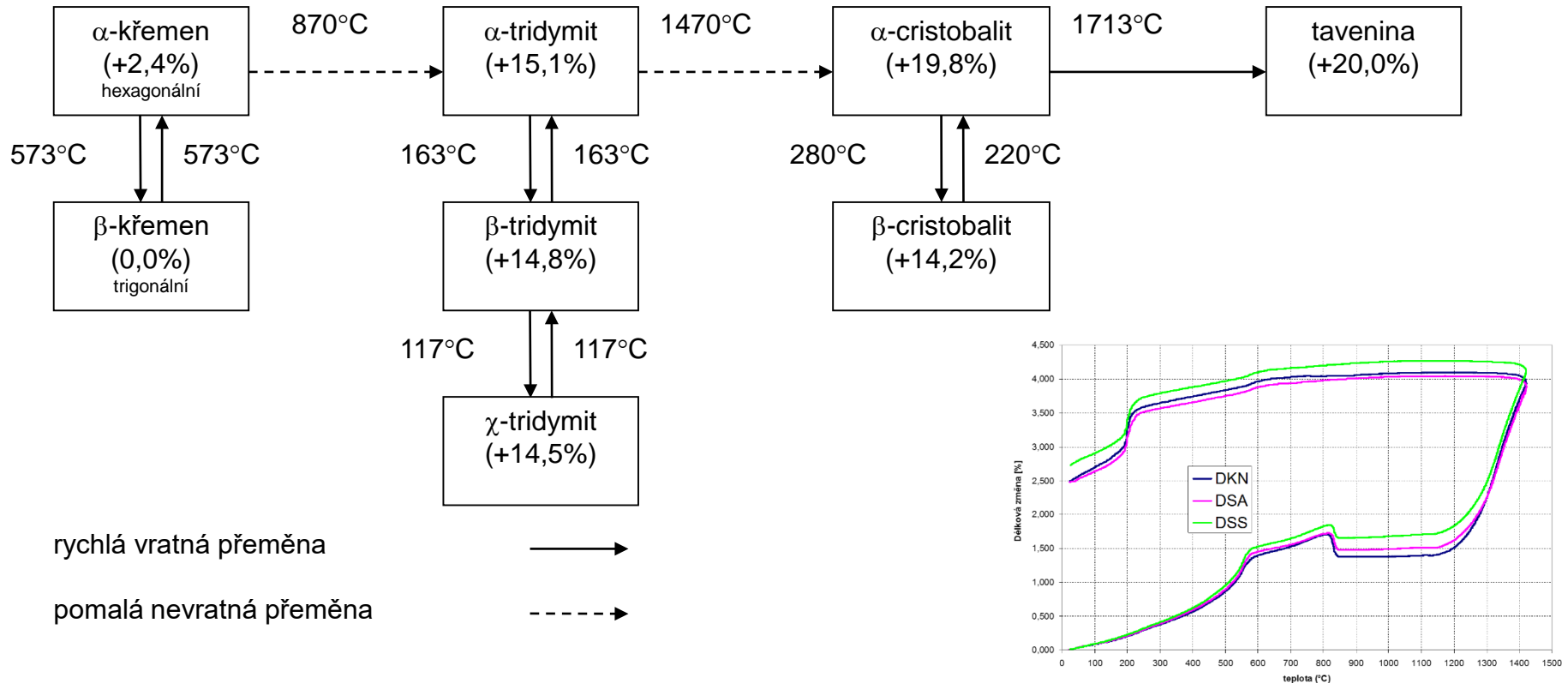
1.3.1 Ostřiva

- přírodní nebo umělé (odpadní) látky upravující vlastnosti plastického těsta (snižují citlivost k sušení, snižují smrštění sušením) a mohou být účinné i při výpalu (reakcí s oxidy přítomnými v ostatních složkách vzniká pevná vazba ostřivo-pojivá složka → hutný a pevný střep).
- křemičitá, hlinitokřemičitá a speciální.
- granulometrie (maximální zrno, tvar zrn a křivka zrnitosti).



1.3.1.1 Křemičitá ostřiva

- na bázi SiO_2 (obvykle více než 92 %).
- při výpalu objemové změny (změnami modifikací) - vytváří ve střepu napětí (nebezpečí zejména při chlazení).
- Přírodní běžnou formou křemene je $\beta\text{-SiO}_2$ (trojklonný).



Křemičitá ostřiva - zdroje

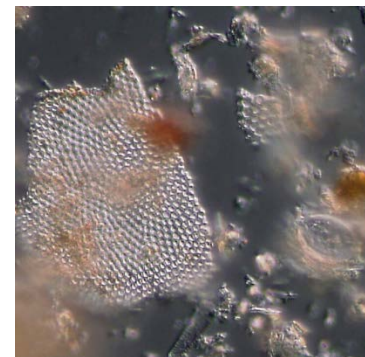
A) CELISTVÉ

- krystalický **křemen** (žilný) - nízký obsah barvicích oxidů (Fe_2O_3 , TiO_2 asi 0,01 %). V ČR velmi malé zásoby,
 - **křemenec** (kvarcit) - zrna křemene zpevněná tlakem nebo tmelem, základní surovina dinasu.
 - krystalické křemence (velikost zrna 0,05 až 0,4 mm) a
 - tmelové křemence (až 80 % tmelu) - technologicky vhodnější.
- Těžba: Mníšek pod Brdy a Lahošť-Jeníkov (u Teplic).



B) SYPKÉ

- **křemenný písek** - např. sklářské písky (porcelán, glazury apod.). Těžba - Střeleč u Jičína, Provodín a Srní u České Lípy. Zdrojem i šlika,
- **křemelina** (rozsivková zemina = diatomit) - lehké ostřivo organického původu, usazování dutých křemičitých schránek sladkovoných řas - rozsivek. Výroba křemelinových tepelně izolačních materiálů, filtrační materiál. Těžba: okolí Borovan u Českých Budějovic, Bílina. Objemová hmotnost 300 – 500 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.



1.3.1.2 Hlinitokřemičitá ostřiva

- **šamot** = obecně vypálené jíly (jílovce) nebo lupky na teplotu 1000 až 1400 °C.
- Výpal → stabilizace vznikem různého množství mullitu (další výpal bez podstatných fyzikálně chemických změn).

Řadí se sem:

- nízko pálený šamot (do 950 °C) = antuka,
- rozdrčené výměty z vlastní výroby nebo z jiných výrob (např. elektroporcelán).

1.3.1.3 Speciální ostřiva

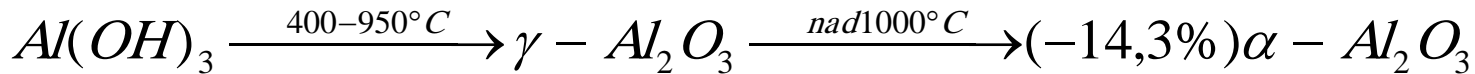
Převážně syntetické pro speciální využití – zejména v žárovzdorné výrobě:

- **korund** ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$),
- **magnezitový slinek** (vypálený do slinutí na teplotu 1600 – 1800 °C, MgO - periklas),
- **dolomitový slinek** (dolomit vypálený do slinutí na 1800 °C, CaO.MgO),
- **slinutý mullit** ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$),
- **ZrO₂, CaO, SiC, ...**
- pro výrobu pórovinových obkladaček **wollastonit** (CaO.SiO₂), **vápenec a dolomit**.
- pro ostření cihlářské suroviny **druhotné suroviny** plnící také funkci lehčiva (struska, škvára, popílek, briketová drť aj.).

Pozn. Výroba a vlastnosti korundu

- Jako $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i v přírodě.
- Vysoká žárovzdornost (teplota tavení 2040 °C), tvrdost (stupeň 9 podle Mohse).
- Výroba z bauxitů (směsi hydroxidů hlinitých) - jednoklonný Hydrargillit (gibbsit) $\gamma\text{-Al(OH)}_3$, šesterečný Bayerit $\alpha\text{-Al(OH)}_3$, kosočtverečný Boehmit $\gamma\text{-AlO(OH)}$ a Diaspor $\alpha\text{-AlO(OH)}$.

Bayerův postup: vyluhování v horkém roztoku NaOH → čistý hydroxid hlinitý → kalcinace na 1200 °C ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) v rotační peci. Změny modifikace při kalcinaci:



$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - krychlový (zrnka), objemová hmotnost 3470 kg.m⁻³

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - klencový (tabulky), objemová hmotnost 3900 kg.m⁻³.

1 tuna Al_2O_3 = 1,6 - 3,7 tuny červeného kalu !



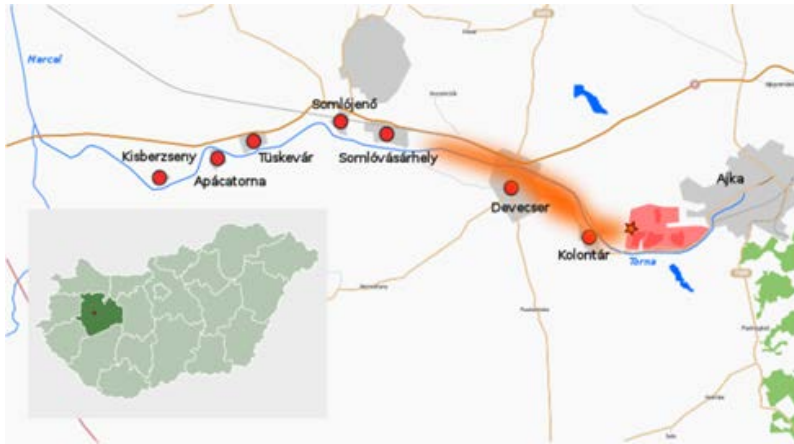
Bauxit



Červený kal



Korund

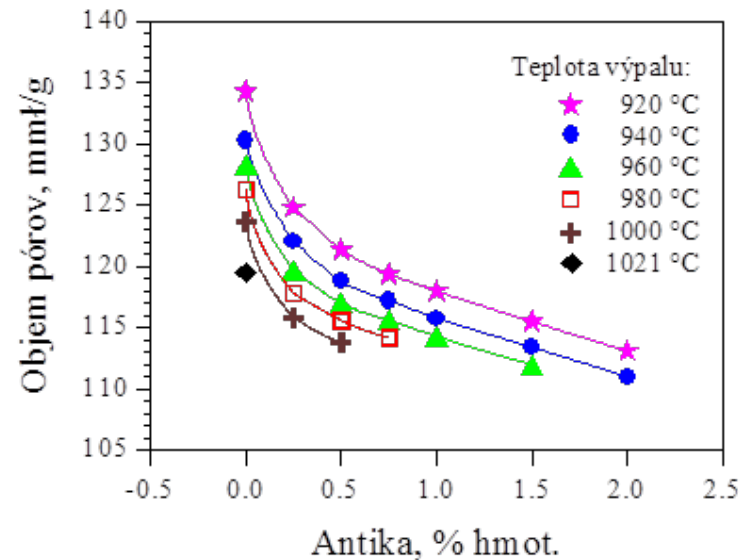


Ajka 2010



1.4 Taviva

- podporují tvorbu **taveniny** při výpalu - spojuje krystalické fáze střepe, reaguje s nimi a může spolupůsobit při tvorbě nových fází.
- snižují teplotu výpalu - lze získat střepe o stejné pórovitosti při nižší teplotě výpalu.



Taviva:

- **základní** - suroviny s nízkou teplotou tavení,
 - **eutektická** - suroviny obsahující oxidy, které reakcemi v žáru s dalšími oxidy ve střepe vytváří nízkotavitelné sloučeniny.
- Tavenina je vytvořena při nižší teplotě než je teplota tavení jednotlivých reagujících složek!*

1.4.1 Základní taviva

- **přírodní** (živce, fonolity, nefelinitické fonolity, nefelinitický syenit) a **syntetické** (frity, skla).

- **živce** - bezvodé alkalickohlinité, resp. vápenatohlinité křemičitany.

Živce - asi 57 % zemské kůry, vznik z mřížky SiO_2 náhradou kationtů Si^{4+} v Si-tetraedrech za kationty $\text{Al}^{3+} \rightarrow$ volné valence vyrovnány K^+ , resp. Na^+ nebo Ca^{2+} .

a) Živec draselný ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ nebo KAlSi_3O_8) - formy:

- **ortoklas** - jednoklonný živec,, vykrytalizoval při nižší teplotě než sanidin \Rightarrow nižší stupeň neuspořádanosti

- **mikroclin** - trojklonná uspořádaná forma,

- **adular** - nejdokonaleji uspořádaná jednoklonná forma. Vykrytalizoval z magmatu při 400 °C.

- **sanidin** ($(\text{K},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$) - jednoklonná vysokoteplotní forma (vykrytalizoval z magmatu při teplotách 950 - 1100 °C), malé zastoupení Na^+ (teor. 12,88 % K_2O ; 2,82 % Na_2O ; 18,59 % Al_2O_3 ; 65,71 % SiO_2).

b) Živec sodný ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ nebo $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) - trojklonný **albit**, šesterečný **nefelin** (empiricky $\text{Na}_0,75\text{K}_0,25\text{Al}(\text{SiO}_4)$) - s draselnou složkou (teor.: 8,06 % K_2O ; 15,91 % Na_2O ; 34,90 % Al_2O_3 ; 41,13 % SiO_2).

c) Živec vápenatý ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) - **anortit** (trojklonný).

Živce

Živec-	Vzorec	Teplota tání [°C]	Změna objemu [%]	Teoretický obsah [hmot. %]				
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO
draselný	KAlSi ₃ O ₈	1150-1260	- 8,6	64,70	18,40	16,90	-	-
sodný	NaAlSi ₃ O ₈	1120-1200	- 10,6	68,81	19,40	-	11,79	-
vápenatý	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1552	- 3,2	43,28	36,62	-	-	20,10

• v přírodě jako izomorfní směsi:

pertity = mikrokrytalické srůsty draselných a sodných živců (ortoklas a albit) a

aplity = jemně zrnité vedle sebe vykrytalizované draselné a sodné živce,

oligoklasy = sodno-vápenaté živce (do 30 % anortitu) a

plagioklasy = sodnovápenaté živce (nad 30 % anortitu).

Značení živců (ČSN 72 1370): např. Ž65K25, Ž75NaK15, ...

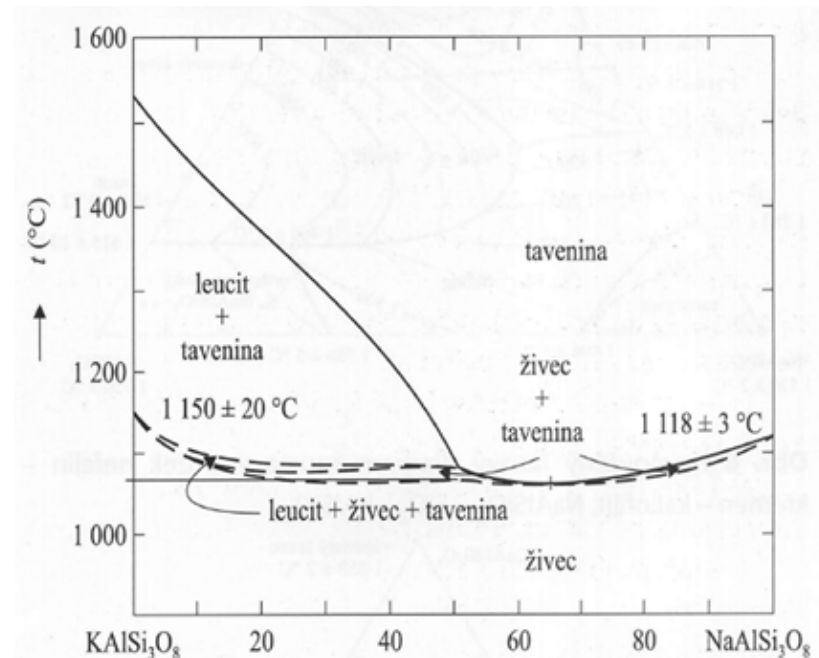
Živec	Označ.	K ₂ O:(K ₂ O+Na ₂ O)	CaO:(CaO+Na ₂ O+K ₂ O)
draselný	K	0,75 – 1,00	-
draselnosodný	KNa	0,60 – 0,75	
sodnodraselný	NaK	0,40 – 0,60	
sodný	Na	0,00 – 0,40	
sodnovápenatý	NaCa	-	0,16 – 0,63
vápenatosodný	CaNa		0,63 – 1,00

Živce

- tavící účinek dán obsahem alkalických oxidů.
- nad 1000 °C - pozvolný přechod z krystalického stavu do termoplastického stavu → roztavení.
- **Ortoklas** - vysoká viskozita taveniny **s rozkladem** na krystalický leucit – $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, úplné se roztavení při teplotě tání leucitu (1686 °C).
- **Albit** – **tavení bez rozkladu**, nižší viskozita taveniny
- Tavitelnost – vliv: jemnost mletí a rychlost zahřívání.

Pozn. jemnost mletí živců:

- a – zbytek 5,0 až 20,0 % na síť 0,090 mm,
- b – zbytek max. 5,0 % na síť 0,090 mm,
- c – zbytek max. 5,0 % na síť 0,063 mm,
- d – zbytek max. 5,0 % na síť 0,800 mm.



Živce

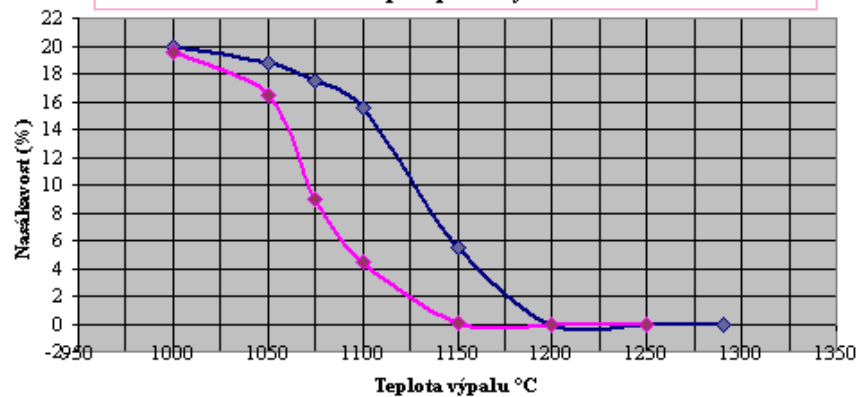
V ČR asi 20 ložisek, 6 těženo - **Poběžovice** (živcový pegmatit - pertiticky prorostlý mikroklin + křemen + plagioklas + slídy), **Krásno u Horního Slavkova** (aplitický - 60 - 80 % živce albit a oligoklas + 20 - 40 % draselný živec + 20 - 40 % křemen a slídy) a **Halámky** (45 - 65 % mikroklin + 15 - 20 % albit + 10 - 15 % křemen + cca 1,5 % slídy) - Ž65K20, Ž75K20 - porcelánové směsi, Ž55K20 - kamenina, Ž75K12 - glazury.

	Lokalita	Želenice	Krásno	Halámky		
	Značka	znělec	Krásno	Ž55K20	Ž65K20	Ž75K12
[%]	SiO ₂	52,0-55,0	75,52	73,0-79,0	68,5-74,5	65,0-72,0
	Al ₂ O ₃	20,5-23,2	15,71	11,5-13,5	13,0-15,7	14,5-16,9
	Fe ₂ O ₃	1,5-2,0	0,47	max.0,2	max.0,2	max.0,12
	TiO ₂	0,3	0,06	max.0,1	max.0,1	max.0,1
	CaO + MgO	1,0	0,50	max.0,7	max.0,5	max.0,6
	K₂O	3,5-5,0	4,52	8,8-10,4	8,8-9,9	9,8-11,2
	Na₂O	10,0-10,5	4,10	1,4-1,8	1,6-1,9	1,9-2,2
	Ztráta žíháním		1,09			
	- K-živec		26,71			
	- Na-živec		34,69		55-65	65-75
- Ca-živec		2,18				
- křemen		27,57		33-45	23-35	12-20
- jílovina		8,22		max. 3	max.3	max. 2,5



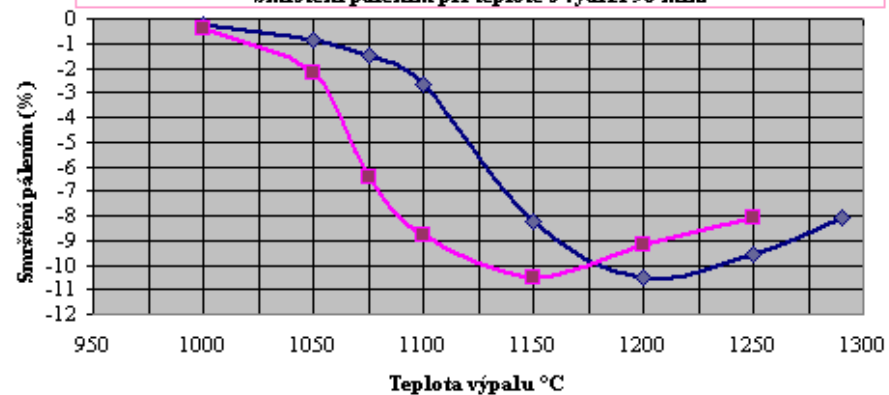
Slinovací křivky

Nasákovost při teplotě bez výdrže
 Nasákovost při teplotě s výdrží 90min



Šmrštění pálením

Šmrštění pálením při teplotě bez výdrže
 Šmrštění pálením při teplotě s výdrží 90 min.



Další základní taviva

Omezený výskyt čistých živců v přírodě \Rightarrow suroviny i s nižším obsahem alkálií: **živcové pegmatity** (minimální množství alkálií 7 %), **pegmatity** (5 % alkálií), **odpady při plavení kaolinu** (Pegraf z Chlumčan), **horniny s vyšším obsahem alkálií** (pokud nevádí vyšší obsah Fe_2O_3 - např. **žula** nebo odprašky vznikající při jejím drcení).

Oxid	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	S	ZŽ
[%hm.]	74,20	14,00	1,17	0,58	0,24	5,65	2,87	0,20	0,59

- **Nefelinitický syenit** - vyvřelá hlubinná hornina - např. kanadský: 59 % hmot. albit + 16 % hmot. mikroklin + nefelin ($(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) (23 % hmot.). Taví se při 1150 °C.

- **Nefelinitický fonolit (znělec)** - ekvivalent nefelinitického syenitu - v ČR Želenický vrch u Bíliny. Zelenavě šedý mírně matného lesku.

Mineralogicky: 60 - 66 % hmot. albit, 11 - 15 % nefelin, cca 8 % hmot. minerály sodalitové skupiny (např. sodalit $3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{NaCl}$, nosean $3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) + cca 12 % hmot. pyroxenů (i leucit KAlSi_3O_8)



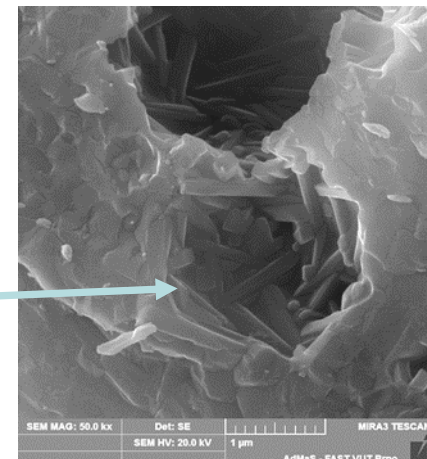
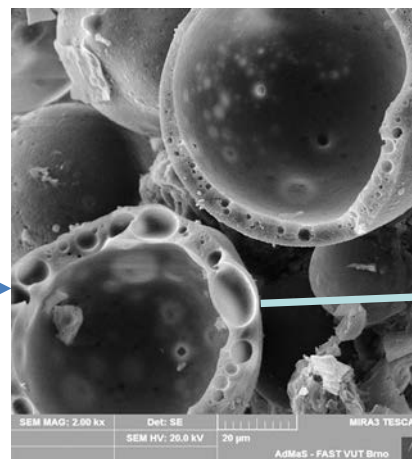
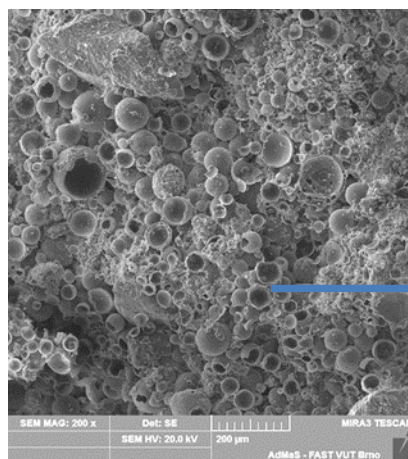
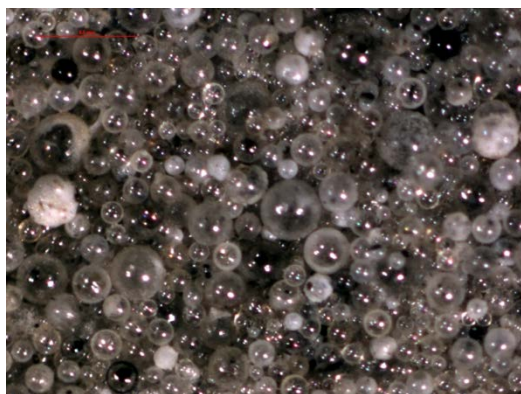
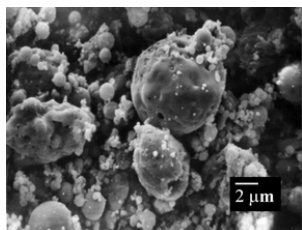
1.5 Lehčiva

pro snížení objemové hmotnosti keramického střepu, resp. jeho tepelné vodivosti..

a) Lehčiva působící nepřímo

mají nízkou objemovou hmotnost - přírodní (křemelina), odpady (škvára) nebo upravená (např. expandovaný perlit).

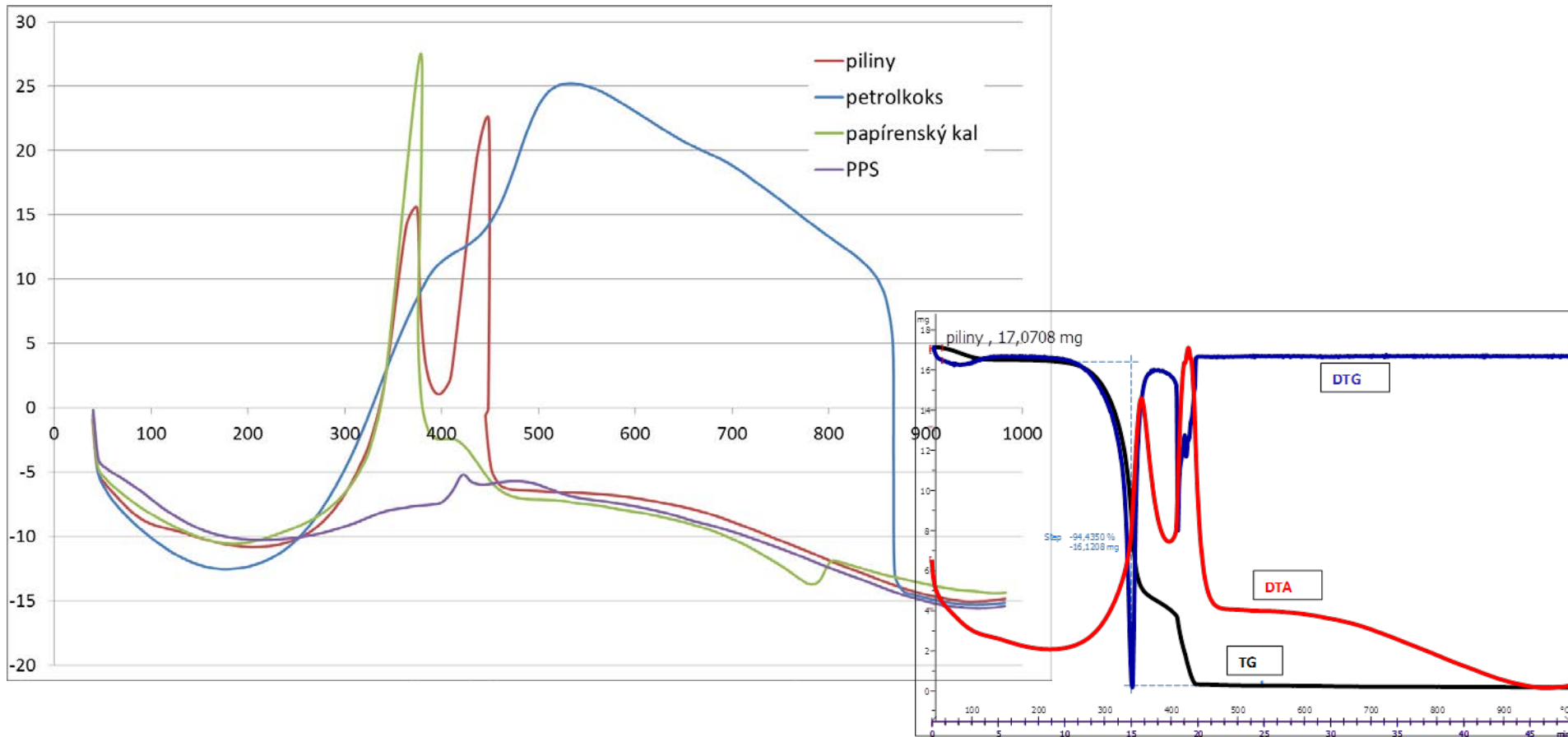
- **cenosféry (mikrosféry)** = alumináto-silikátové částice kulového tvaru, které vznikají při spalování uhlí (např. získávány z popílku plavením). Průměr 5 - 350 μm . Tloušťka stěny 0,2 - 3 μm , objemová hmotnost je 2,5 až 3,5 x nižší než je objemová hmotnost vody. Vytvářejí uzavřené póry (z tepelně izolačního hlediska výhodné).



b) Lehčiva působící přímo

- při výpalu vyhoří (obsahují organické složky).
- Nejčastěji odpady (dřevěné piliny, korková drť, uhelný prach, briketová drť, popílek, pěnový polystyren aj.), žárohmoty - koks

Pozn. vyhořívání organických lehčiv



1.6 Suroviny pro úpravu povrchu keramického střepe (nástřepné suroviny)

- **glazury** = skelný povlak na povrchu keramického střepe (technický i estetický význam)
- **engoby** = hutné nezeskelněné vrstvy (dříve nazývané nástřepí).

- zaručená čistota (neměnné chemické složení).
- složení glazur nejlépe vyjadřuje **Segerův vzorec**:



Teplota výpalu: 1040 °C

0,25 Na₂O

0,40 CaO

0,45 Al₂O₃

3,93 SiO₂

0,21 PbO

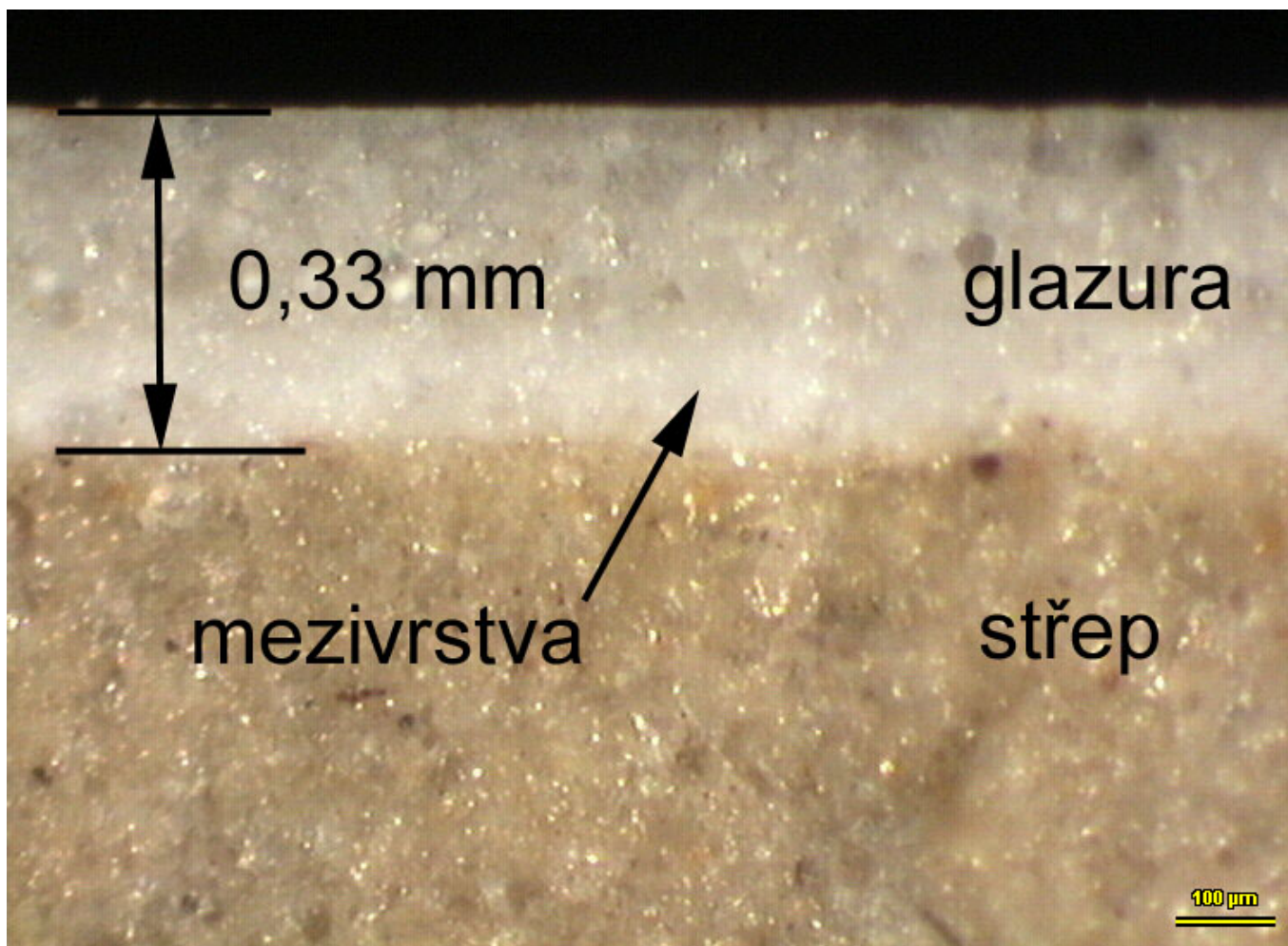
0,62 B₂O₃

0,14 K₂O

- Délková teplotní roztažnost **74,2.10⁻⁷ K⁻¹**.
- Pevnost v tahu glazury je **76 MPa**.
- Pevnost v tlaku je **936 MPa**.

Koeficient délkové tep. roztažnosti glazury * 10 ⁻⁷ K ⁻¹	Srovnání	Koeficient délkové tep. roztažnosti střepe
Glazura 32 90,22	>	RAKO 76,32
Glazura 49 74,20	<	RAKO 76,32
Glazura 50 83,58	>	RAKO 76,32
Glazura 66 91,30	>	RAKO 76,32
Glazura OB 90,99	>	RAKO 76,32

PRAXE: vhodné použít glazuru s KTR menším o 10 až 20.10⁻⁷ K⁻¹ než KTR střepe ⇒ glazura pod mírným tlakovým napětím



Suroviny pro glazury

Kmenové (základní) suroviny

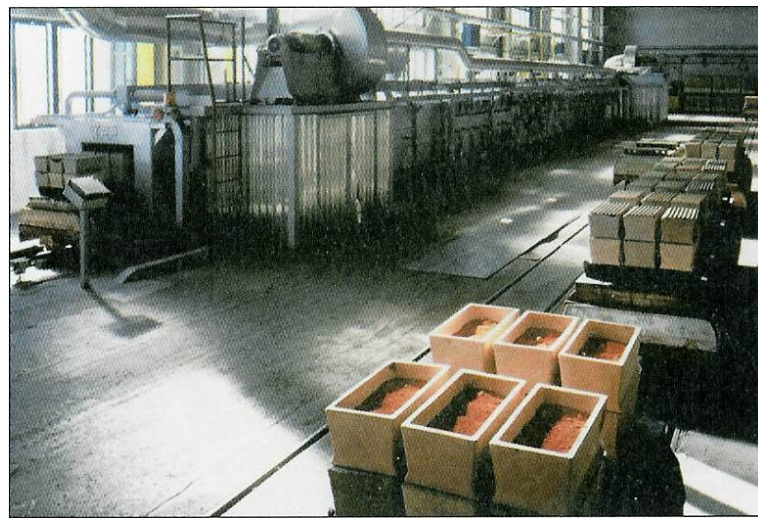
- výroba bezbarvých (transparentních) glazur \Rightarrow možnost zakalování a barvení. Plavené kaoliny (zdroj Al_2O_3 a SiO_2), křemen (SiO_2 - sklotvorný), živec (zdroj alkálií Na_2O , K_2O), vápenec (zdroj CaO) a chemické sloučeniny boru B (např. borax $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - sklotvorný, tavivo), Zn (ZnO), Pb (PbO - tavivo)...

Kaliva

- zakalují transparentní glazury - krycí, resp. polokrycí glazury.
- SnO_2 , ZrO_2 , TiO_2 .

Barviva

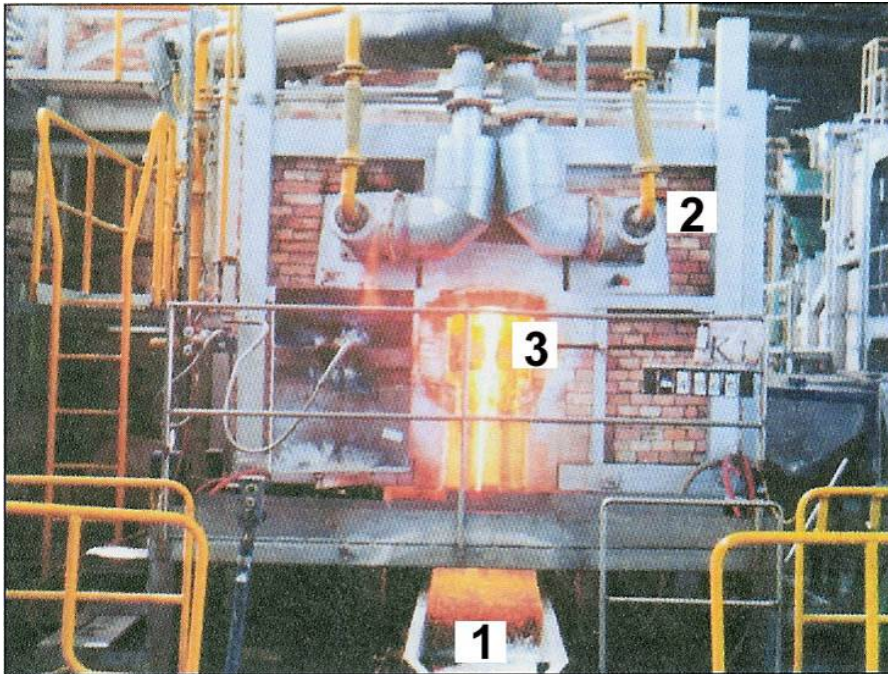
- do transparentních, resp. bílých krycích glazur pro dosažení probarvení.
- **barvítka** = upravená barviva připravená z čistých oxidů a solí kovů \Rightarrow Směs se žihá a rozemele. Většinou křemičitany a hlinitany vhodných barvicích kovů. Teplotní stabilita a odolnost proti roztavené sklovině



Dělení glazur

Podle surovinového složení:

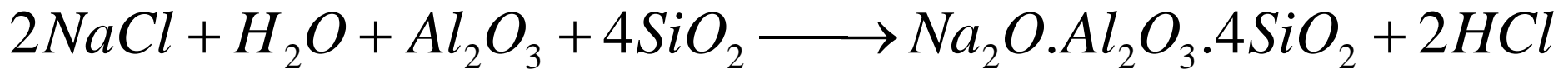
- Zemité glazury - nízkotavitelné zeminy nebo horniny s vyšším obsahem alkalických oxidů. Korigující složky mohou být: křemen, živec, barvicí oxidy apod.
- Fritované glazury – tavivem je **frita** = roztavené sklo, ochlazené a rozemleté. Fritují suroviny rozpustné ve vodě (soda, potaš) nebo hygienicky závadné (např. PbO).
- Živcové glazury - základem je živec + např. vápenec, plavený kaolin, barvicí oxidy.



Glazury podle vzhledu :

- Transparentní glazury = skelné tenké vrstvy s dobrou průhledností. Stabilita 10 – 20 % kaolinu.
- Krycí glazury - ve skle dispergované částice 2 – 200 nm – zakalení (SnO_2 , ZrO_2) nebo vyloučení zárodků krystalizace (TiO_2).
- Barevné glazury - z transparentních glazur iontovým zabarvením (kobaltová modř, měďnatá zeleň, manganová fialová, železitá žlutá), pigmentem (nerozpustná barvítka, jako chromová zeleň, železitá hněd) a koloidním zabarvením (částice Cu nebo Au o velikosti 10 – 100 nm vytvoří červenou barvu).
- Krystalické glazury - až 1 mm krystaly anortitu, wollastonitu, forsteritu, olivínu, diopsidu, mullitu, rutilu, korundu aj.
- Matné glazury - drobné krystalky na povrchu. Výpalem na nižší teplotu nebo přidavkem např. Al_2O_3 nebo TiO_2 na úkor SiO_2 .
- Umělecké glazury – stékavé, krakelé (harisové), žilnaté.

- **Solná glazura** - při vypalovací teplotě v redukční atmosféře pece, glazování kameninových trub (x HCl poškozuje pec). Páry NaCl (12 – 14 kg soli vhozeno do pece na 1000 kg kameniny) + oxidy ve střepe:



Další dělení glazur podle:

- **použití** (druh výrobku),
- **tavitelnosti** (lehce tavitelné 800 – 1000 °C a těžce tavitelné 1200 - 1350 °C),
- **obsahu charakteristických oxidů** (olovnaté, ciničité apod.)
- **prostředí výpalu** (oxidační, redukční, neutrální).