DILATÁCIA - ADITÍVNA VELIČINA KERAMICKÝCH MATERIÁLOV - PÓROVINY

Plešingerová B.[1], Piovarčiová B., Porvaz Š.[2], Kiselovič J.[2]
[1] Katedra keramiky, Hutnícka fakulta, Technická univerzita Košice, Slovensko
[2] Závod Dlaždice- Michalovce, KERKO, a.s. Košice, Slovensko

ADDITIVITY OF DILATATION PROPERTIES OF THE POROUS CERAMIC BODIES

Plešingerová B.[1], Piovarčiová B., Porvaz Š.[2], Kiselovič J.[2]
*[1] Department of Ceramics, Faculty of Metallurgy, Technical University Košice, e-mail: beatrice.*plesingerova@tuke.sk*, Slovakia*
[2] Factory Dlaždice - Michalovce, KERKO, a.s., Košice, Slovakia

Abstract

This paper deals with the influence of base ceramic raw materials on the thermal expansion coefficient (TEC) of tile bodies and verifies the validity of additive function of dilatation for the polycrystalline ceramic materials produced by the single fast fired technology. This information is necessary for technologists in order to control the composition of ceramic mass and to select the suitable glaze.

The TECs were measured on five clay bodies. The different dilatation curves provide the possibility to prepare several ceramic masses with various dilatation properties. The TEC values of four non-mouldable raw materials were calculated for fired-on-phase providing that dilatation properties are additive.

Thermal expansion of five ceramic masses prepared from above nine raw materials were measured in the temperature interval 20 - 600 °C. The validity of additive functions of dilatation $\alpha = \Sigma\ \alpha iV\ i$ and $\beta = W1.\beta1 + W2.\beta2 + ... + Wn.\beta n$ was verified for the ceramic porous wall tile bodies. In the case that quartz from the sand (non-plastic raw material) is in the crystalline phase after firing and it does not contribute considerable to the formation of amorphous glassy phase the results of calculations are comparable with the measured values. Both equations give practically the same and correct values.

The accuracy of calculations depends on the exact estimation of degree of conversion of quartz into the glassy phase. Their amounts are influenced by the firing process and composition of input raw materials. Also more technological parameters need to be taken into account in designing of composition of ceramic masses. For that reason none of the tested masses could conform both technological parameters and required tile bodies properties, namely $TEC_{(20\text{-}600°C)}$ of body.

Key words: tile, thermal expansion coefficient, dilatation, additive parameter

Abstrakt

Práca pojednáva o vplyve keramických surovín na zmenu koeficientu teplotnej rozťažnosti (KTR) obkladačkovej hmoty. Overuje sa platnosť rovnice aditivity dilatácie pre pórovinu vyrábanú jednožiarovou technológiou rýchlovýpalom. Tieto informácie sú nevyhnutné pre uvážený zásah technológov do zloženia hmoty a výber vhodnej glazúry.

U 5–tich črepov z plastických surovín sa zmeral KTR. Ich rozdielne dilatačné charakteristiky dávajú možnosť návrhu viacerých hmôt s rozdielnym dilatačným správaním. Pre

4 neplastické suroviny boli vypočítané hodnoty KTR vychádzajúc z ich chemického zloženia a predpokladu aditivity vlastnosti dilatácie.

Z týchto surovín sa navrhlo zloženie 5 pórovinových hmôt, zmerala sa teplotná rozťažnosť črepov v intervale teplôt od 20 do 600°C. Výpočtom sa overovala pre polykomponentné pórovinové črepy platnosť rovníc $\alpha = \Sigma\ \alpha_i V_i$ a $\beta = W_1.\beta_1 + W_2.\beta_2 + ... + W_n.\beta_n$. Obidve rovnice dávajú zhodné výsledky. V prípade, že SiO_2 vnášaný do hmoty pieskom ostáva po výpale vo forme α - kremeňa a netvorí významné množstvo sklenej fázy, získajú sa hodnoty porovnateľné s výsledkami meraní.

Pri správnom posúdení prítomnosti fáz v črepe je možné výpočtom aj podľa rovnice 1 dosiahnuť relatívne dobrý odhad hodnoty teplotnej rozťažnosti pórovinového črepu. Presnosť výpočtu znižuje a sťažuje variabilita zastúpených fáz viaczložkových keramických materiálov. Pri návrhu zloženia keramických hmôt sa musia zohľadniť viaceré technologicky významné parametre. Preto sa napriek rozdielnym dilatačným charakteristikám plastických surovín nepodarilo navrhnúť zloženie hmoty s nižšou hodnotou $KTR_{(20–600)}$, ktoré by konvergovalo k hodnote KTR prislúchajúcej glazúry (cca 80. 10^{-1} K^{-7})

Úvod

Snaha všetkých výrobcov dosiahnuť úsporu výrobných nákladov viedla koncom minulého storočia ku zmene technológie výroby glazovaných keramických obkladových materiálov. Z dvojžiarového výpalu sa prešlo na jednožiarový výpal, a došlo k prudkému rozvoju bezpodložkového rýchlovýpalu v rolňových peciach. Významne sa znížila energetická náročnosť a výroba sa úplne automatizovala.

Výpal keramických obkladov v rolňových peciach trvá cca 50 minút a v oblasti maximálnej teploty výpalu 1100°C sa materiál nachádza asi 10 minút. Takýto rýchly proces výpalu kladie vysoké nároky na kvalitu hmoty. Režim výpalu musí byť dokonale zvládnutý vo vzťahu k hmote aj glazúre. V etape ohrevu je výlisok krehký, zložky hmoty prechádzajú chemickými a fázovými premenami. V materiáli sa vytvárajú koncentračné a teplotné gradienty, ktoré vyvolávajú premenlivé vnútorné napätia. Pre kvalitný výpal glazovaného tovaru jednožiarom je dôležité zladiť procesy odplyňovania a spekania črepu s natavovaním glazúry na črep. Aby sa črep s glazúrou mohol rýchlo chladiť aj v záverečnej etape chladenia je dôležité dosiahnuť súlad v dilatačnom správaní sa črepu a glazúry v oblasti teplôt pod teplotou transformácie T_g glazúry (T_g charakterizuje $\log \eta \approx 13.3$ dPa.s). Glazúry a sklá sa pod teplotou T_g správajú ako tuhé látky a v prípade ich rozdielneho dilatačného správania sa od črepu, vzniká v týchto materiálov opačné napätie (tlakové-ťahové). Hodnota T_g bežných glazúr sa pohybuje okolo 540°C, u tvrdších glazúr je táto teplota o niekoľko desiatok stupňov vyššia. Pod teplotou T_g je dôležité, aby rozťažnosť črepu bola približne lineárna a KTR bolo blízke hodnote KTR glazúry, resp. bol vyšší o 5 až15 $.10^{-7}K^{-1}$l. Preto sú výrazné skokové zmeny v dilatácii črepu spôsobené napr. vratnými modifikačnými a transformačnými premenami kryštalických fáz nežiaduce [1– 4].

Glazúry sa vyberajú z ponuky výrobcov glazúr podľa parametrov črepu. Vhodnosť glazúry k črepu sa overuje v prevádzke, preveruje sa natavovanie glazúry na črep, súlad medzi črepom a glazúrou a dolaďuje sa režim výpalu.

Významnejší rozdiel KTR medzi črepom a glazúrou sa prejavuje praskaním, resp. odlupovaním glazúry. Pri výskyte týchto porúch sa uprednostňuje cielený zásah do zloženia črepu, tak aby sa dilatácia črepu priblížila správaniu glazúry.

Skúsenosti z výroby tradičnej keramiky pálenej 12 až 48 hodín, ktorej hmota sa skladá z plastických surovín (plavený a surový kaolín, íly) a neplastických surovín (kremenné piesky, živce a uhličitany) sa zistilo, že k zvýšeniu hodnoty KTR vedú nasledovné zásahy do zloženia črepu [3,4]:

1) zvýšenie obsahu kremeňa v hmote; zvýšenie obsahu jemne mletého kremeňa
2) zníženie obsahu tavidiel; zníženie obsahu živca s čiastočnou náhradou za vápenec alebo dolomit, prípadne za kremeň alebo íl
3) zvýšenie teploty výpalu
4) zámena časti kaolínu plastickým ílom.

Opačný zásah do hmoty vyvolá opačný účinok.

Teplotná rozťažnosť sa považuje u amorfných fáz (sklá a glazúry) za aditívnu veličinu, ktorú možno vypočítať podľa Winkelmanna a Schotta (1), ak je známe chemické zloženie a teplotná rozťažnosti daných oxidov.

$$\beta = W_1.\beta_1 + W_2.\beta_2 + ... + W_n.\beta_n \quad (1)$$

β - objemový súčiniteľ teplotnej rozťažnosti, W_1, W_2, ... W_n - obsah oxidov v hmotnostných percentách a β_1, $\beta 2$, ... β_n sú konštanty súčiniteľov teplotnej rozťažností týchto oxidov v sklenej fáze (tabuľka 1) [3–5].

Table 1 β_i - factors of volume thermal expansion of some glaze components [5]

Oxide	Winkelmann a Schott β_i [K^{-1}]	Oxide	Havas a Mayer β_i [K^{-1}]
SiO_2	$0{,}8.10^{-7}$	Fe_2O_3	$4{,}0.10^{-7}$
Al_2O_3	$5{,}0.10^{-7}$	TiO_2	$4{,}1.10^{-7}$
CaO	$5{,}0.10^{-7}$	Cr_2O_3	$5{,}1.10^{-7}$
MgO	1.10^{-7}	MnO	$2{,}2.10^{-7}$ $2{,}2.10^{-7}$
Na_2O	$10{,}0.10^{-7}$		
K_2O	$8{,}5.10^{-7}$		

Keramický črep predstavuje fázovo heterogénny polykryštalický materiál s väčším alebo menším podielom sklenej fázy a pórov. Jednotlivé primárne zrná kryštalických fáz sú otavené a spojené keramickou väzbou. Základnou podmienkou pre uplatnenie aditívnosti pri výpočte KTR pre polykryštalické látky je spojitosť fáz, čo znamená, že teplotná rozťažnosť materiálu závisí od rozťažnosti jednotlivých fáz materiálu a ich objemového podielu (rovnica 2).

$$\alpha = \sum \alpha_i V_i \quad , \quad (2)$$

α_i je koeficient teplotnej rozťažnosti i-tej fázy, V_i je objemový podiel i-tej fázy [6]. Hodnoty KTR vybraných oxidov a dominantných kryštalických fáz prítomných v klasickom keramickom črepe sú uvedené v tabuľke 2.

Koeficient objemovej rozťažnosti β (K^{-1}) je definovaný:

$$\beta = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{dV}{dT} \approx 3\alpha \quad , \quad (3)$$

kde V_0 je objem telesa pri teplote T_0.

Table 2a Values of TEC of some oxides and main ceramic phases

Matter	Temperature [°C]	Thermal expansion coefficient TEC - α [K^{-1}]	ref.
MgO – magnesium oxide	0 - 500	128.10^{-7}	[7]
	0 – 1000	142.10^{-7}	
CaO – calcium oxide	0 - 500	112.10^{-7}	
	0 – 1000	130.10^{-7}	
Al_2O_3 – aluminium oxide	0 - 500	76.10^{-7}	
	0 – 1000	86.10^{-7}	
mullite - $3Al_2O_3.2SiO_2$	0 - 500	40.10^{-7}	
	0 – 1000	45.10^{-7}	
spinele – MgO. Al_2O_3	0 - 500	72.10^{-7}	
	0 – 1000	2.10^{-7}	
forsterite - 2MgO. SiO_2	0 - 500	83.10^{-7}	
	0 – 1000	95.10^{-7}	
SiO_2 – quartz	20 - 500	132.10^{-7}	[6]
SiO_2 – silicium dioxide		75.10^{-7}	[8]
SiO_2 – quartz glass	*0 - 1000*	*5.10^{-7}*	[9]
MgO - bounded	20 – 1400	$155 – 165.10^{-7}$	
MgO - grainy	20 – 270	$155 – 130.10^{-7}$	
Al_2O_3 – corundum	20-1000	85.10^{-7}	
corundum - grainy	25-900	$70-80.10^{-7}$	
„metakaoline“ - $Al_2O_3.2SiO_2$	20-700	48.10^{-7}	
mullite - $3Al_2O_3.2SiO_2$	20-1000	55.10^{-7}	

Table 2b Values of volume expansion calculated from lattice parameters of minerals measured by X-ray diffraction analysis with the heating

Phase	Temperature [°C]	Calculated coefficient of volume thermal expansion β[K^{-1}]	ref.
CaO - lime	20-600	432.10^{-7}	[10]
MgO – periclase	20-600	360.10^{-7}	
MgO – periclase	20-600	373.10^{-7}	
Al_2O_3 - corundum	20-600	246.10^{-7}	
Al_2O_3 – corundum	20-600	241.10^{-7}	
$MgAl_2O_4$. spinele	20-600	245.10^{-7}	

Cieľom práce bolo 1/ otestovať vplyv základných plastických a neplastických surovín, komponent obkladačkovej hmoty na dilatáciu črepu a overiť účinok zmeny podielu surovín na hodnotu KTR črepu; 2/ potvrdiť alebo vyvrátiť predpoklad aditívnosti dilatácie pre prípad pórovinového obkladačkového črepu vyrábaného jednožiarom a rýchlovýpalom.

Experimentálna časť

Koeficient teplotnej rozťažnosti sa zmeral u glazúry pre jednožiar a rýchlovýpal, engoby, 5-tich základných plastických surovín pre výrobu póroviny a 5-tich navrhnutých hmôt, pripravených z testovaných plastických surovín a ostrív. Zloženie hmôt – črepov uvádza tabuľka 3. Chemické zloženie surovín uvádza tabuľka 4a – b.

Table 3 Composition of tested ceramic mass - body [weight %]

Sample	Clay Tepličany	Clay Lazy	Clay Gregorova Vieska	Clay Čabanovka	Raw kaoline Rudník	Sand Šaštín	Limestone Calcite Olcnava	Dolomite Oslany	Magnesite Hnúšťa
CT 1	100	-	-	-	-	-	-	-	-
CL 2	-	100	-	-	-	-	-	-	-
CGV 3	-	-	100	-	-	-	-	-	-
CC 4	-	-	-	100	-	-	-	-	-
KR 5	-	-	-	-	100	-	-	-	-
M 1	10	10	11,5	-	40	20	5	3,5	-
M 2	10	10	11,5	-	40	20	-	3,5	5
M 3	28	5	5	5	45	6	3	3	-
M 4	22	5	5	5	45	12	3	3	-
M 5	10	-	11	10	35	20	5	-	9

- In table are shown names of the mining localities of raw materials

Table 4a) Chemical compound of plastic raw materials

Raw material	**Chemical compound [weight %]**									
	Str.ž.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	MnO
Clay Tepličany	5,30	66,49	20,16	2,41	0,94	0,48	1,21	<0,63	2,99	-
Clay Lazy	5,96	61,05	21,49	3,88	1,10	>1,59	1,39	0,72	2,80	-
Clay Greg. Vieska	8,53	52,09	29,71	3,42	>1,44	1,07	1,09	<0,57	2,27	-
Clay Čabanovka	10,10	52,70	31,43	2,62	1,15	0,08	0,53	<0,56	0,55	-
Kaoline Rudník	4,61	63,92	25,53	0,93	0,54	0,10	0,88	<0,30	3,33	-

Table 4b) Chemical compound of non - plastic (non-mouldable) raw materials

Raw material	**Chemical compound [weight %]**									
	Str.ž.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	MnO
Calcite Olcnava	43,04	1,62	0,98	0,39	0,04	49,83	3,53	0,37	0,23	-
Dolomite Oslany	44,77	0,95	0,66	0,10	0,02	31,39	21,68	0,33	0,09	-
Magnesite Hnúšta	47,51	6,31	0,42	2,10	0,01	0,70	42,61	0,21	0,04	0,08
Sand Šaštín	0,38	92,03	4,03	0,26	0,06	0,36	0,33	1,15	1,47	-

Rtg – difrakčná analýza preukázala prítomnosť väčšieho množstva kremeňa v ílovej surovine z lokality Tepličany, surovom kaolíne Rudník a surovine magnezitu.

Zo základných plastických surovín sa pripravili v laboratórnych podmienkach obkladačky. Suroviny sa osobitne mleli až na zostatok 2 – 3 hm. % na site s veľkosťou oka 0,063 mm. Múčky boli zvlhčené na vlhkosť 5 – 6 hm. %, a potom vylisované do tvaru obkladačky tlakom 325 MPa na laboratórnych lisoch typu Gabbriellia L4/110, Taliansko. Po vysušení v prevádzke pri 110 °C sa vypálili v prevádzkovej dvojetážovej rýchlovýpalovej rolňovej peci (SACMI – RKK, Taliansko) pri maximálnej teplote 1100 °C. Proces výpalu trval 45 min.

Obkladačky vylisované z hmôt č.1 až 5 a z hmoty engoby sa pripravovali v poloprevádzkových podmienkach závodu Dlaždice Michalovce, KERKO, a.s. Košice (Slovensko) za porovnateľných podmienok.

Z črepov sa diamantovou pílou vyrezali hranoly cca 5 x 5 x 40-50 mm. Dilatácia materiálov sa merala na dilatometri typ E 402 firmy NETZSCH (Nemecko) s korundovým sústrojenstvom. Rozsah merania bol nastavený na 250 µm a 125 µm, rýchlosti ohrevu a chladenia na 10°C min^{-1} a maximálna teplota ohrevu bola cca 1050°C.

Výsledky a diskusia

Pre potvrdenie platnosti funkcie aditivity dilatácie polykomponentných keramických pórovinových črepov bolo potrebné najprv zmerať priebeh dilatačných zmien pri chladnutí črepov čistých ílov (plastických surovín) a následne výpočtom zistiť príspevok k dilatácií črepu vnesením suroviny piesku, vápenca, magnezitu a dolomitu (neplastických surovín). Nakoniec sa zmerala teplotná rozťažnosť 5–tich keramických hmôt a výsledky sa porovnali s vypočítanými hodnotami.

Najprv boli porovnané krivky dilatácie pálených črepov („mŕtvy črep“) režimu ohrevu a chladnutia. Bol zaznamenaný rozdiel v teplte skokových zmien spôsobených vratnou transformáciou $\alpha \leftrightarrow \beta$ kremeň. Pri ohreve 10°C.min^{-1} bola na dilatačných krivkách pozorovaná skoková zmena v teplotnom intervale 550 - 600°C. V režime chladenia sa zmena posunula cca o 10 až 15°C k nižším hodnotám. Výraznejší posun polôh dilatačných zmien na krivkách pri zmene rýchlosti chladenia z 5 na 10°C.min^{-1} nebol v procese chladenia zaznamenaný. Vzorka v prevádzke chladne cca 4 – krát rýchlejšie a je možné predpokladať posuv teploty fázovej premeny.

Íly sú tvorené viacerými ílovými minerálmi a prímesami, ktoré sa výpalom transformujú na nové kryštalické a amorfné fázy. Rozmerové zmeny pri chladení črepov ílových surovín rýchlosťou 10 °C.min^{-1} zobrazuje obr. 1. Hodnoty KTR črepov v tabuľke 5 sa vzťahujú k technologicky významným teplotným intervalom. Parametre sú vyhodnotené z dilatačných kriviek chladenia črepov jednotlivých surovín.

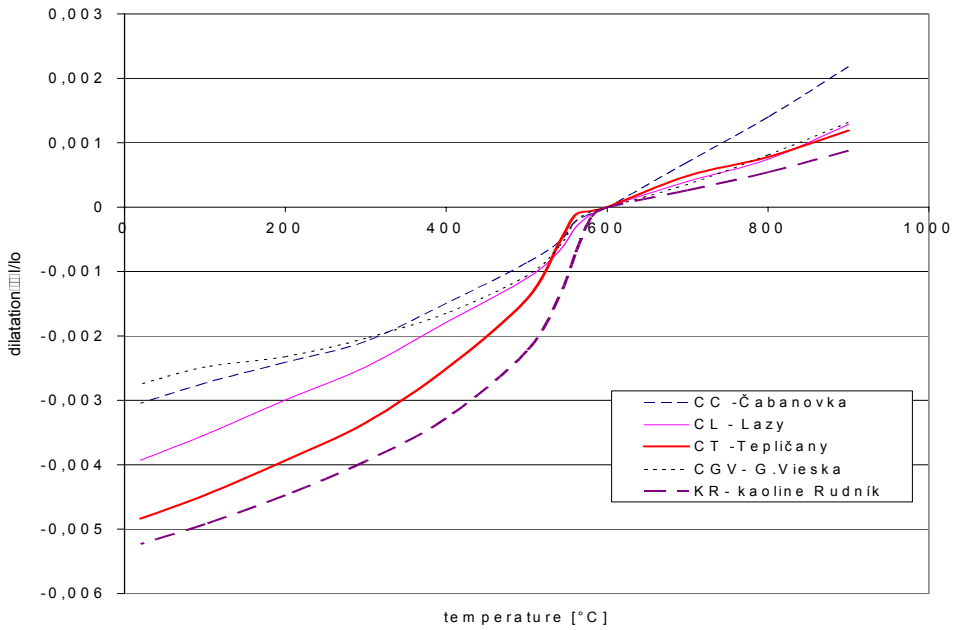

Fig.1 Comparison of dilatation curves of clay raw material bodies from the cooling process with the rate 10°C.min^{-1}
Note: The coincidence in the dilatation behaviour between body and glaze is important under the temperature T_g – transformation temperature of glaze (in this ca 600 °C).

Najmenej dilatujú v rozsahu teplôt 20 -540 °C črepy ílov z lokality Gregorova Vieska a Čabanovka. Znamená to, že zásah do zloženia základnej hmoty č. 1 (tabuľka 3), a to zvýšením

podielu ílov Čabanovka a Gregorova Vieska na úkor ílu Tepličany a surového kaolínu Rudník, by mal viesť k celkovému zníženiu stredného $KTR_{(20-600)}$ črepu ako aj pre teplotný interval 20 – 500°C.

Table 5 Thermal expansion coefficient of the firing body of plastic raw materials from the cooling process

Sample	TEC $\alpha .10^{-7}$ [K^{-1}] (± 3 %)			
	Temperature interval [°C]			
	600-540	600 - 20	540-20	500-20
CT 1	139	79	72	69
CL 2	112	72	69	65
CGV 3	131	56	48	42
CC 4.	87	57	53	48
KR 5	240	88	68	59
	$\alpha \leftrightarrow \beta$ -quartz			

Výrazný nárast dilatácie v teplotnom intervale 540-600°C súvisí s obsahom kremeňa v črepe - hmote. $KTR_{(20-500°C)}$ β- kremeňa je cca $132.10^{-7}K^{-1}$. Pri teplote 573°C prechádza vratnou modifikačnou premenou α- ↔ β- kremeň, čo je spojené s objemovou zmenou a 0,82 - 1,3 obj.% [6, 11], čo odpovedá rozťažnosti / kontrakcii kremeňa cca 3. 10^{-3} K^{-1}. α- kremeň má nad 573°C záporný koeficient teplotnej rozťažností (~ - $10.10^{-7}K^{-1}$), (tabuľka 2).

Z neplastických surovín vápenca Olcnava, dolomitu Oslany, magnezitu Hnúšťa a piesku z lokality Šaštín nie je možné pripraviť výpalom v prevádzkových podmienkach súdržné črepy (keramické telieska). Preto sa „koeficient teplotnej rozťažnosti“ týchto surovín počítal z ich chemického zloženia a údajov súčiniteľa objemovej rozťažnosti podľa rovnice 1, resp. koeficientov teplotnej dĺžkovej rozťažnosti podľa rovnice 2 (tabuľky 1,2 a 4 b).

Jemné častice piesku môžu byť pri výpale rozpušťané taveninou živcov (tavidlami). Väčšie častice môžu odolať. Preto sú v tabuľke 6 uvedené výsledky výpočtu α (KTR) pre dva krajné prípady:

1) zložky všetkých neplastických surovín pri výpale vytvoria sklenú - amorfnú fázu s priemernou hustotou 2,5 $g.cm^{-3}$ (výpočet – rovnica 1, tabuľka 1)
2) kremeň (SiO_2; $\alpha_{kremeň(20–500°C)}$ = 132.10^{-7} K^{-1}) vnášaný do hmoty neplastickými surovinami nevytvorí pri výpale amorfnú sklovitú fázu, ale ostáva vo forme kremeňa, avšak ostatné zložky neplastických surovín vytvoria sklenú fázu s priemernou hustotou 2,45 $g.cm^{-3}$ (rovnica 1 a 2).). Pri výpočte KTR pre teplotný interval 540 –600 °C bola zohľadnená objemová skoková zmena.

Variant výpočtu, keď žiadna z neplastických surovín nevytvorí sklenú fázu nie je možný, pretože nedokážeme určiť, ktoré fázy vznikli a v akom sú zastúpení v črepe.

Hodnoty KTR sa počítali podľa rovnice 1 (príspevok každej zložky hmoty, plastickej či neplastickej je daný súčinom percentuálneho zastúpenia zložky v hmote a faktorom rozťažnosti, ktorý sa vzťahuje na jednotkové množstvo zložky) a podľa rovnice 2 (príspevok zložky je súčinom objemového zastúpenia zložky a jej koeficientu teplotnej rozťažnosti.

Je pravdepodobné, že jemne mleté uhličitany vnesené do keramickej hmoty po rozklade na oxidy počas výpalu reagujú z väčšej miery s kremičitanmi a vytvoria taveninu, alebo inú kremičitú kryštalickú fázu. Za tohoto predpokladu najväčší pokles KTR črepu by mal vyvolať prídavok magnezitu, resp. náhrada vápenca za magnezit. Menší vplyv by mala mať zámena za dolomit (tabuľka 6, tabuľka 2a, b).

Rovnica 2 vyžaduje pre výpočet α (KTR) prepočet na objemové zlomky, tzn. poznať vedľa hmotnostného zastúpenia jednotlivých fáz črepu aj ich hustotu. Výpočet predpokladá, že

okrem SiO_2 ostatné zložky neplastických surovín v keramickej hmote vytvoria sklenú fázu s hustotou 2,45 g.cm^{-3}. Medzi výsledkami výpočtov z rovníc 1 a 2 sú minimálne rozdiely.

Table 6 Calculated data of α (KTR) for non-plastic raw materials let: 1) the glassy phase create during firing; 2) quartz from the sand stay in form crystal phase and other components create glassy phase

Raw materials	Phase	Temperature [°C]	β . 10 ^{7} [K^{-1}]	α . 10 ^{7} [K^{-1}]
quartz sand Šaštín after firing (SiO_2)	*glassy phase*	20 - 600	*121*	*40,5*
	SiO_2 crystal phase + glass (formula 1, calculation for weight %)	20 - 540	399	133
		540 - 600	1602	534
	SiO_2 crystal phase + glassy (formula 2, calculation for volume %)	20 - 540	-	132
		540 - 600	-	543
calcined Limestone Olcnava (CaO)	*glassy phase*	20 - 600	*467*	*155*
	SiO_2 crystal phase + glass (formula 1, calculation for weight %)	20 - 540	475	158
		540 - 600	513	171
	SiO_2 crystal phase + glassy (formula 2, calculation for volume %	20 - 540	-	155
		540 - 600	-	167
calcined Dolomite Oslany (CaO+MgO)	*glassy phase*	20 - 600	*339*	*113*
	SiO_2 crystal phase + glass (formula 1, calculation for weight %)	20 - 540	343	115
		540 - 600	367	122
	SiO_2 crystal phase + glassy (formula 2, calculation for volume %)	20 - 540	-	112
		540 - 600	-	119
calcined Magnezite Hnúšťa (MgO)	*glassy phase*	20 - 600	*122*	*41*
	SiO_2 crystal phase + glass (formula 1, calculation for weight %)	20 - 540	155	52
		540 - 600	315	105
	SiO_2 crystal phase + glassy (formula 2, calculation for volume %)	20 - 540	-	53
		540 - 600	-	106

Kryštalické fázy v keramickom črepe tvorí predovšetkým mullit, anorthit, galenit a kremeň. V tabuľke 7 sú uvedené z literatúry prevzaté teoretické hustoty vybraných fáz tvoriacich keramický črep.

Table 7 Density some ceramic phases [6,9]

significant phases in ceramic material	density (20 °C) [g.cm^{-3}]	significant phases in ceramic material	density (20 °C) [g.cm^{-3}]
mullite - $3Al_2O_3.SiO_2$	3,00	β- quartz - SiO_2	2,65
dikalcium silikate - $2CaO.\ SiO_2$	3,30	α-quartz - SiO_2	2,53
anorthite - $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$	2,74	corundum - Al_2O_3	3,99
gahlenite - $2\ CaO.Al_2O_3.SiO_2$	3,04	silicate glass - glassy phase	2,25 – 2,4
enstatite - $MgO.SiO_2$	3,19	$K_2O.Al_2O_3.4SiO_2$	2,47
forsterite - $2MgO.SiO_2$	3,21	$K_2O.Al_2O_3.2SiO_2$/ $Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2$	2,6
spinele - $MgO.Al_2O_3$	3,53		

Rovnako ako na dilatačných krivkách ílových surovín, tak aj na záznamoch hmôt č.1-5 bola pozorovaná významná skoková zmena v teplotnom intervale 580 –540°C, ktorú spôsobuje modifikačná premena kremeňa prítomného v črepe (obr.1). To znamená, po rýchlom výpale na 1100°C, významne zastúpený kremeň vo východiskovej hmote ostáva prevažne vo forme β - kremeňa. Namerané hodnoty stredného koeficientu teplotnej rozťažnosti hmôt č. 1 – 5, vyhodnotené z režimu chladenia, boli porovnávané s vypočítanými hodnotami (tabuľka 8).

Table 8 Comparison of measured and calculated values of Engobe, Glaze and tested porous body thermal expansion coefficients

Mass		Thermal expansion coefficient $\alpha .10^{-7}$ [K^{-1}]			
		Temperature interval [°C]			
		600-540	600 - 20	540-20	500-20
	Engobe E 06 *	120	73	68	67
	Glaze GoT 09	79	74	73	73
M 1	measured	280	96.3	76	68
	calculated to glassy phase (f.1)	*156*	*74*	*64*	*59*
	calculated to quartz (f.1)	263	101	81	75
	calculated to quartz (f.2)	263	100	81	74
M 2	measured	265	101	82	73
	calculated to glassy phase (f.1)	*153*	*71*	*60*	*55*
	calculated to quartz (f.1)	261	98	80	74
	calculated to quartz (f.2)	262	98	80	73
M 3	measured	240	98	74	66
	calculated to glassy phase (f.1)	*175*	*80*	*68*	*62*
	calculated to quartz (f.1)	207	88	74	67
	calculated to quartz (f.2)	208	88	74	67
M 4	measured	254	100	82	72
	calculated to glassy phase (f.1)	*169*	*78*	*66*	*61*
	calculated to quartz (f.1)	233	94	78	71
	calculated to quartz (f.2)	233	93	78	72
M 5	measured	266	99	80	72
	calculated to glassy phase (f.1)	*144*	*69*	*60*	*55*
	calculated to quartz (f.1)	258	98	80	73
	calculated to quartz (f.2)	259	98	81	73

Note. Diversion of measured results ± 2.5 %

* Úlohou engoby (ílovo-glazúrova suspenzia) je okrem čiastočnej eliminácie napätia medzi črepom a glazúrou aj znižovať nerovnosti povrchu a kryť nevhodné zafarbenie črepu. Tenká vrstva engoby sa nanáša sa na črep pred glazúrou aj je hodnota KTR je medzi hodnotou KTR črepu a glazúry.

Podľa výsledkov meraní KTR ílových surovín a výpočtov neplastických surovín (tabuľka 5 a 6) by sa dalo očakávať, že zvýšenie zastúpenia ílov Gregorova Vieska a Čabanovka, prípadne aj ílu Lazy na úkor surového kaolínu Rudník a ílu Tepličany prinesie zníženie hodnoty KTR hmoty. Náhrada vápenca a dolomitu za magnezit by mala znížiť teplotnú rozťažnosť črepu. Pritom by sa ale nemal zvyšovať podiel kremeňa v hmote, skôr naopak. Znížením jeho zastúpenia v hmote by sa mal znížiť KTR hmoty (hmota č. 3). Vplyv kremeňa sa obzvlášť negatívne prejavuje ak sa teplota T_g glazúry nachádza nad teplotou 540 až 550°C.

Údaje z meraní hmôt č. 1 – 5 ukazujú, že zásahy urobené do zloženia hmoty č. 1 nevyvolali očakávané zmeny, t.j. zníženie hodnoty KTR črepu pod teplotou T_g glazúry (tabuľka 3, 8). Pôsobili tu proti sebe viaceré faktory. Pri návrhu zloženia hmoty sa musí prihliadať k viacerým technologických parametrom hmoty. Ak sa nahradí alebo zníži zastúpenie ílovej suroviny, ktorá vnáša do hmoty aj určitý podiel tavív a ostrív, je nutné zvýšiť podiel neplastických surovín a naopak. Zásahy do zloženia hmoty sa musia robiť uvážlivo s ohľadom na všetky technologické operácie.

Pre pórovinové hmoty č. 1 - 5 vyrábané jednožiarovou technológiou rýchlovýpalom, črepy s vysokou nasiakavosťou a s nízkym zastúpením sklennej fáze, boli vypočítané hodnoty KTR. Výpočty boli robené za predpokladu platnosti rovnice aditivity opäť pre prípad 1) (zložky neplastických surovín sa pri výpale transformujúi na sklenú fázu) a 2) (SiO_2 vnesený do hmoty

pieskom ostáva vo forme kremeňa a ostatné zložky neplastických surovín sa transformovujú na sklenú fázu). Vypočítané údaje v tabuľke 8 sa opierajú o hodnoty KTR neplastických surovín v tabuľke 6, nameraných údajov dilatácie ílových surovín v tabuľke 5 a výsledky merania hustoty črepov ílových surovín tabuľke 9. Výpočty zohľadňujú aj objemové vratné premeny kremeňa v oblasti teplôt 570°C.

Table 9 Density of fired raw materials and bodies in furnace SACMI–RKK (Italy) (temperature of firing - max. 1100 °C)

cancined raw materials/ fired body	Density [$g.cm^{-3}$]	cancined raw materials/ fired body	Density [$g.cm^{-3}$]
calcined calcite – Olcnava (powder)	2,99	calcined dolomite – Oslany (powder)	3,03
quartz sand –Šaštín (powder)	2,63		
CT 1 (body)	2,58	M 1 (body)	2,62
CL 2 (body)	2,53	M 2 (body)	2,46
CGV 3 (body)	2,70	M 3 (body)	2,45
CC 4 (body)	2,60	M 4 (body)	2,57
KR 5 (body)	2,50	M 5 (body)	2,60

Pravdepodobnosť, že kremeň vytvorí počas rýchlovýpalu veľký podiel sklenej fázy je malá, obzvlášť ak ide o póroviny - keramiku s nasiakavosťou 12,5 – 17 %, ako vykazovali črepy M1 – M5. Sklená fáza podstatne znižuje nasiakavosť výrobku a znižuje hodnotu KTR. Výpočty KTR to potvrdili (tabuľka 8).

Pre alternatívu, keď SiO_2 pôvodom z neplastických surovín ostáva aj po výpale vo forme kremeňa, pričom ostatné zložky neplastických surovín tvoria sklenú fázu, sú vypočítané hodnoty KTR väčšinou len mierne nižšie o $(0–7).10^{-7}$ K^{-1} oproti nameraným hodnotám. Výsledky sú porovnateľné. Tento rozdiel môže znamenať, že časť horečnatých a/alebo vápenatých komponent neplastických surovín nevytvoria sklenú fázu, ale kryštalické fázy, ktorým prislúcha vyššia hodnota teplotnej rozťažnosti ako sklenej amorfnej fáze (porovnanie údajov tabuliek 1 a 2). Príčinou môže byť krátka doba zotrvania výrobku v páliacom pásme.

Pri správnom posúdení prítomnosti fáz v keramickom materiáli je možné výpočtom aj podľa rovnice 1 dosiahnuť relatívne dobrý odhad hodnoty teplotnej rozťažnosti. Ak je charakterizovaná rozťažnosť jednotlivých ílových surovín, z ktorých sa hmota skladá platí rovnica (1) a (2) aditivity pre vlastnosť dilatácie. Samozrejme, že musí byť splnená podmienky spojitosti fáz pre pórovinu – črep.

Výpočty majú uľahčiť technológom rozhodnutia pri zásahu do zloženia hmoty pri zosúlaďovaní teplotnej rozťažnosti črepu póroviny a aplikovanej glazúre.

Záver

Urobiť také zásahy do zloženia keramickej hmoty, aby sa dosiahol výraznejší pokles hodnoty KTR bez dopadu na iné technologicky významné parametre nie je jednoduché. Aj napriek rozdielnym dilatačným charakteristikám východiskových surovín pod teplotou T_g aplikovanej glazúry sa nepodarilo realizovanými zásahmi do zloženia hmoty.

Pre polykomponentný keramický systém (konkrétne pórovinu) bola v intervale teplôt od 20 do 600 °C overená platnosť rovnice aditivity $\alpha = \Sigma\alpha_i V_i$ (2) a $\beta = W_1.\beta_1 + W_2.\beta_2 + ... + W_n .\beta_n$ (1). Obidve rovnice sú vhodné pre výpočet KTR črepu – póroviny a dávajú zhodné výsledky. Za predpokladu známeho zloženia keramického črepu a koeficientov rozťažnosti východiskových surovín, výpočet rýchlo poskytne relatívne presný – orientačný výsledok.

Stredný KTR črepu každej východiskovej suroviny ílov sa musí ale zmerať, pričom stredné hodnoty $KTR_{(t1-t2)}$ pre neplastické suroviny možno vypočítať analogicky rovnicou (2).

Presnosť výpočtu znižuje a sťažuje variabilita zastúpených fáz viaczložkových keramických materiálov. Len pri správnom odhade stupňa premeny neplastických surovín, t.j. zastúpenia fáz páleného materiálu, ktoré závisí od surovinového zloženia hmoty, granulometrie, procesu tvarovania a režimu výpalu, možno získať správnu hodnotu KTR črepu.

V prípade testovaných keramických črepov – póroviny výsledok výpočtu konverguje k nameraným hodnotám, ak výpočet vychádza z predpokladu existencie malého množstva sklenej fázy nevyhnutnej na keramickú väzbu primárnych zŕn východiskových surovín. Pre iný typ keramického črepu, napr. slinutý keramický črep – porcelnato tento predpoklad nemusí odpovedať realite. Charakter črepu je iný a pre využitie rovnice (1) alebo (2) pre určenie hodnoty KTR je bude nutné zaviesť predpoklady, ktoré dovolia získať korektný výsledok KTR a experimentálne overiť správnosť a presnosť.

Informácia o hodnote KTR črepu je žiadúca tak pre výber glazúry, ako aj pre zásah do technológie.

Literatúra

[1] Kubát F.: Keramické obkladačky. Vyd. 1. Praha, SNTL 1955, str. 121.
[2] Hlaváč J.: Základy technologie silikátů. Vyd. 1. Praha, SNTL 1981, str. 516.
[3] Lehnhäuser W.: Glasuren und ihre Farben. Vyd. 3.Düsseldorf, Wilhelm Knapp Verlag 1973, str. 400.
[4] Engelthaler Z.: Keramické glazury. Výzkumný ústav keramiky, Horní Bříza 1975, str. 48.
[5] Gulevič O., Kouba V.: Technická keramika, glazury a keramické barvy. Vyd.1., SNTL, Praha 1969, str. 328.
[6] Hanykýř V., Kutzendőrfer J.: Technologie keramiky. Vyd.1., VEGA,s.r.o. 2000, str.290
[7] Lax E., Synowietz C.: Taschenbuch fűr Chemiker und Physiker, Makroskopische physikalisch – chemische Eingeschaften. Vyd. 1., Berlin, Heidelberg, New York 1967, str.1522.
[8] Brož J., Roskovec J., Valouch M.: Fyzikální a matematické tabulky. Vyd. 1., STNL, Praha 1980, str. 305.
[9] Valenta L.: Keramická příručka. Vyd.1., Vydavatelství technické literatury 1999, str.356.
[10] Niederleuthner R.: Unbildsame Rohstoffe keramischer Massen, Magerungsmittel, Flußmittel und feuerfeste Stoffe, Verlag von Julius Springer, Wien 1928.
[11] Fiquet G., Richet P., Montagnac G., High – Temperature Thermal Expansion of Lime, Periclase, Corundum and Spinel. Phys. Chem. Minerals. 1999, str.103-111.