



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

**MOŽNOSTI OVLIVNĚNÍ BAREVNOSTI
CIHLÁŘSKÉHO STŘEPU**

COLOR CHANGING OF THE CERAMIC BRICK

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Tomáš Kocmánek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. LENKA NEVŘISOVÁ, Ph.D.

BRNO 2018



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Tomáš Kocmánek
Název	Možnosti ovlivnění barevnosti cihlářského střepu
Vedoucí práce	Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.
Datum zadání	30. 11. 2017
Datum odevzdání	26. 5. 2018

V Brně dne 30. 11. 2017

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

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

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá úpravou barevnosti cihlářského střepe. Jsou zde uvedeny příklady pigmentů běžně užívaných v různých oborech průmyslové výroby a dále studie zabývající se využitím odpadních látek jako aditiv v cihlářství upravujících mimo jiné i barevnost cihelného střepe. V experimentální části práce byl zkoumán vliv tří vybraných železitých pigmentů a dvou vybraných korekčních jíílů na barevnost a vybrané fyzikálně-mechanické vlastnosti cihelného střepe.

KLÍČOVÁ SLOVA

Cihelný střepe, barevnost, korekce, pigment, jííl

ABSTRACT

The bachelor's thesis is focused on color correction of brick body. There are examples of pigments commonly used in various industrial fields, as well as studies on the use of waste products as additives in brickmaking industry, altering, among other things, the color of the brick body. In the experimental part of the thesis the effect of three selected ferric pigments and two selected correction clays on the color and selected physico-mechanical properties of the brick body was investigated.

KEYWORDS

Brick body, color, correction, pigment, clay

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Tomáš Kocmánek *Možnosti ovlivnění barevnosti cihlářského střeby*. Brno, 2018. 54 s., 9 s. příl. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 25. 5. 2018

Tomáš Kocmánek
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád poděkoval vedoucí mé bakalářské práce Ing. Lence Nevřivové, Ph.D. za odborné vedení, rady a za čas strávený konzultacemi této bakalářské práce. Dále bych rád poděkoval své rodině a blízkým za morální podporu a trpělivost.

Obsah

1	Úvod.....	9
2	Teoretická část.....	10
2.1	Cíl	10
2.2	Pigment.....	10
2.2.1	Barvivo	10
2.2.2	Rozdělení pigmentů	11
2.3	Použití pigmentů.....	13
2.3.1	Keramika	13
2.3.2	Sklo.....	14
2.3.3	Beton.....	15
2.3.4	Omítky	16
2.4	Probarvování keramického střepu	16
2.4.1	Hutní železité odpady	17
2.4.2	Železité konvertorové kaly	17
2.4.3	Elektrolytické kaly	18
2.4.4	Kal z úpravy podzemních vod	18
2.4.5	Odprašky z výroby nerezové oceli	18
2.4.6	Červený kal.....	19
2.4.7	Glaukonit.....	20
2.5	Vliv chemického složení vstupních surovin na barvu keramického střepu	20
3	Praktická část.....	22
3.1	Cíl	22
3.2	Vstupní suroviny	22
3.2.1	Cihlářská zemina	22
3.2.2	Korekční jíly.....	23
3.2.3	Pigmenty	24
3.3	Metodika.....	28
3.3.1	Postup prováděných zkoušek	30
3.3.2	Stanovení optimální a pracovní vlhkosti keramických těst Pfefferkornovým přístrojem [ČSN 72 1074]	32
3.3.3	Zkušební tělesa	33
3.4	Výsledky provedených zkoušek	35
3.5	Diskuse výsledků.....	37

3.6	Posouzení barevnosti.....	42
4	Závěr	48
5	Seznam použitých zdrojů	50
6	Seznam použitých zkratek a symbolů.....	53
7	Seznam příloh.....	54
8	Přílohy	55

1 Úvod

Barva střepe je jedním ze základních parametrů, podle kterého se zákazník při výběru střešní krytiny rozhoduje. Různé barvy i odstíny krytiny se poměrně snadno řeší povrchovou úpravou, jako je například glazura či engoba, ovšem alespoň v České Republice je stále jednou z nejžádanějších čistá rezná krytina s charakteristickou „cihlovou“ barvou. Obdobným pocitem „správné cihlové“ barvy může být zákazník ovlivněn i u výběru cihelných výrobků, ačkoliv tyto bývají převážně skryty pod omítkami, obklady či alespoň nátěry. Problémem některých výroben ovšem může být nedostatečná či klesající kvalita barevnosti cihlářské zeminy, kterou většina cihlářských výroben získává z hliniště přímo u závodu.

Výsledná barevnost střepe je do jisté míry ovlivnitelná tvarem křivky výpalu, nejvyšší teplotou i atmosférou v peci při výpalu. Tyto parametry ovšem pouze ovlivňují modifikační přeměny vstupních surovin, a proto je jejich chemické, potažmo mineralogické složení stále klíčové. [1][2]

Běžnou praxí v úpravě vstupních surovin je mísení s korekční zeminou, která má odpovídající složení pro vylepšení požadovaných vlastností. Nevýhodou tohoto řešení však může být velká vzdálenost zdroje korekční suroviny současně s nutností přepravy velkých objemů, jelikož korekční zemina se často dává v množství i desítek procent. [3]

Další možností může být přidavek anorganického pigmentu, jehož nevýhodou je zcela jistě vyšší cena, která ovšem může být kompenzována nízkou dávkou pigmentu, pokud by jeho barvicí schopnost byla dostatečně silná.

V dnešní době, kdy je snaha co nejvíce využívat i odpadní či druhotné suroviny, je také další možností přidavek právě takové druhotné suroviny z průmyslové výroby, která by obsahovala značné množství barvicích látek vhodných pro keramickou výrobu.

2 Teoretická část

2.1 Cíl

Teoretická část práce je zaměřena na dosavadní poznatky o možnostech úpravy cihlářského jílu, a tím i barevnosti výsledného cihelného střepu. Cílem bylo také uvést příklady využívaných pigmentů, jejich druhy, vlastnosti a použití. Jsou zde uvedeny i další aspekty ovlivňující barvu cihelného střepu.

2.2 Pigment

Pigment je látka, která je prakticky nerozpustná jak ve vodě, tak v mnoha organických rozpouštědlech. Pigmentem nazýváme materiál, který mění barvu látky, do které je přimísen, či povrchu objektu, na který je nanášen. Této změny je docíleno selektivním pohlcováním určitých vlnových délek světla. Výsledná barva vzniká ze spektra vlnových délek světla, které nebyly pohlceny, ale naopak odraženy. Využití pigmentů najdeme ve výrobě barev a barviv snad pro všechna odvětví, od výroby barev nátěrových přes barvení plastů, stavebních materiálů jako betonu, skla i keramiky až po barvení textilií nebo jídla. Jedná se většinou o velmi jemnozrnné hmoty s velikostí částic od 0,2 do 10 μm .

Největší rozvoj použití pigmentů a barviv nastal v době průmyslové a technické revoluce v 19. století. Díky pochopení základních fyzikálních zákonitostí a prudkému rozvoji chemie bylo umožněno využívání stále širšího spektra barviv, a zároveň se rozšířila poptávka v různých průmyslových odvětvích.

2.2.1 Barvivo

Pigmenty se pro lepší aplikaci často rozptylují v nosném médiu, zpravidla kapalině. Takto vzniklá směs se nazývá barvivo a je složena z pigmentu, pojiva, plniva a rozpouštědla nebo ředidla. Barvivo je buď přímo kapalné, nebo je rozpustné v pojivu.

- **Pojiva**

Pojiva tvoří spojitou vrstvu, která odpovídá za většinu mechanických a ochranných vlastností barviv. Nejčastěji používaná pojiva jsou organického původu, anorganická pojiva jsou využívána minimálně.

- **Rozpouštědla**

Rozpouštědla (někdy také ředidla) jsou obvykle těkavé organické kapaliny, v nichž je rozpustné pojivo (rozpouštědlem může být i voda, která se používá pro ředění emulzních a vodou ředitelných barviv). Rozpouštědla nemají na účinnost barviva žádný vliv, po nanesení v tenké vrstvě by se měla zcela odpařit.

- **Plniva**

Plniva jsou součástí barev a nátěrů a slouží k nastavení objemu a vyrovnaní mechanických vlastností. Používají se nerozpustné práškovité minerální látky (kaolín, křída, vápenec...).

2.2.2 Rozdělení pigmentů

Rozdělení dle konzistence:

- **Práškové pigmenty**

Práškové pigmenty jsou levné, dobře se skladují a barvicí schopnost je dobrá, při manipulaci ale nastává problém s prašností a obtížným dávkováním.

- **Granulované pigmenty**

Granulované pigmenty mají dobrou sypkost, nepráší, dobře se dávkuje a skladují, vůči ostatním konzistencím jsou ale poměrně drahé.

- **Tekuté pigmenty**

Velkou výhodou tekutých pigmentů je jejich možnost přesného dávkování pomocí automatických dávkovacích zařízení. Nevýhodou je vyšší dávkování vzhledem k rozptýlení pigmentu v tekutém nosném médiu, hůře se skladují a jsou dražší než práškové pigmenty.

Rozdělení dle původu:

Pigmenty můžeme dále dělit na anorganické a organické, obě skupiny poté dle způsobu získávání na přírodní (biologické) nebo uměle vyráběné (syntetické) materiály.

- **Anorganické pigmenty**

Anorganické pigmenty tvoří převážnou část pigmentů používaných ve stavebnictví, pro které se používají především směsi rozptýlených oxidů železa a jiných kovů s vysokým obsahem pevných částic a jsou vyráběny převážně synteticky.

Mezi nejčastěji užívané červeně zbarvující anorganické pigmenty patří následující přírodní a syntetické látky:

Červené okry – Fe_2O_3 , FeO(OH)

Jedná se o přírodní hydratované a nehydratované oxidy trojmocného železa. Jsou to jedny z nejstarších pigmentů, využívaných už ve starší době kamenné. Železité pigmenty mohou mít různé odstíny, které jsou závislé na stupni hydratace. Bezvodné oxidy jsou tmavě hnědočervené, pokud jsou však zcela hydratované, pak mají žlutý odstín. Jedná se o velmi stálé pigmenty s vysokou kryvostí, které reagují pouze s koncentrovanými kyselinami a nejsou toxické.

Dnes jsou z důvodu požadované zrnitosti a stejnobarevnosti nejčastěji vyráběny uměle, například redukcí organických sloučenin železem nebo rozkladem železných solí. Pigmenty na bázi oxidů železa mají velmi široké pole využití, používají se například pro barvy na stavební materiály (omítky, betonové díly, cihlářské výrobky), nátěry kovů, do plastů, glazur, kosmetiky, papíru aj.

Minium – Pb_3O_4

Oxid olovnato-olovičitý, triviálními názvy minium nebo suřík, patří také k pigmentům využívaným už ve starověku. Má dobrou adhezi ke kovům. Je reaktivní se sírou a zředěnými kyselinami, na světle postupně tmavne a je mírně toxický. Minium se pro své antikoroziční účinky využívá jako základní nátěr na ocel. V menší míře je využíván i ve výrobě skla.

Chromová oranž - $\text{PbO} \cdot \text{PbCrO}_4$ a červeně - $2 \text{Pb(OH)}_2 \cdot \text{PbCrO}_4$

Zásaditý chroman olovnatý se používá přibližně od počátku 19. století. Jeho odstín je určen velikostí částic a zásaditostí. Uplatnění nalézá zejména v modrých keramických glazurách. Používá se i do nátěrových barev a do základních barev na ocel. Na slunečním světle je ale nestálý a také je u všech sloučenin šestimocného chromu podezření na karcinogenní účinky.

Odpadní materiály

Jako pigmenty nebo barviva se začaly postupně používat i odpadní materiály, mezi které patří například odprašky z průmyslové výroby s obsahem barvicích oxidů (oxidy železa, titanu, chromu...), odpady z těžby rud, struska z hutních pecí nebo pyritové výpalky. K povrchovému zabarvení cihel se používají odpady barevného skla.

• Organické pigmenty

Organické pigmenty jsou pro stavební účely používány méně než anorganické. Mají výbornou barevnou kryvost, ale mají malou alkalickou a klimatickou stabilitu. To má za následek, že odstín z organických pigmentů se může výrazně změnit už po 6 až 12 měsících po vystavení atmosférickým vlivům. [4]

- Přírodní – jsou to přírodní organické látky získávané z těl rostlin a živočichů. Typický je například purpur z mořského plže *Hexaplex trunculus*, mořenová červeň z kořene mořeny barvířské nebo karmín z červců rodu *Dactylopius*.

- Syntetické – jsou uměle vyráběny z organických materiálů vyskytujících se v přírodě. Materiály pro výrobu pigmentu vstupují do výroby čisté nebo po chemické úpravě. Většina syntetických pigmentů jsou deriváty složitých organických sloučenin. Oproti čistým přírodním pigmentům jsou využívány více, jelikož přírodní pigmenty nepokrývají tak širokou škálu barev a odstínů, jejich cena je příliš vysoká a použití mnohdy omezené. [5] [6]

2.3 Použití pigmentů

2.3.1 Keramika

V případě úpravy barevnosti keramického střepe se pigmenty používají například pro dosažení tmavší struktury keramických střešních tašek. U tašek s velmi tmavou engobou či glazurou se volí i tmavší střepe, kterého je dosaženo probarvením manganem. Ten ve struktuře způsobí, že se střepe zabarví do hněda. [7]

Pigmenty se používají také pro barvení keramických náhrad zubů ve stomatologii. Zajišťují přirozenou barvu zubu. Pigmenty jsou složeny z oxidů či solí různých kovů se sklem a živcem. Pro zajištění stejného vzhledu umělé náhrady při denním i umělém světle se kromě uvedených barviv přidávají ještě fluorescentní barvy (oxid ceru). [8]

Další možností úpravy barevnosti, používanou zejména ve výrobě střešní krytiny, je mísení s další korekční zeminou, která má zpravidla vyšší obsah barvicích oxidů než zemina těžená z hliniště závodu. Nevýhodou tohoto řešení je poměrně vysoká dávka a tudíž nutnost dovážet často i poměrně velké množství zeminy někdy i na větší vzdálenosti. [3]

2.3.2 Sklo

Na barvu skla má vliv množství oxidačních a redukčních látek ve sklářském kmeni. Podle druhu částic, v nichž je barvivo ve skle přítomno, se dělí na iontová, molekulární a koloidní.

- **Sloučeniny železa**

Sklo se po přidání sloučeniny železa zabarví převážně modrozeleně, zeleně až žlutozeleně. Na barevný odstín skla má významný vliv oxidační stupeň železa. Sloučeniny železa se vnášejí nejčastěji horninami jako je znělec nebo ocelek.

- **Sloučeniny manganu**

Přidáním sloučeniny manganu se sklo zabarví fialově až červenofialově. Pokud jsou přidány spolu s oxidem železnatým, zbarvují sklo do hněda. Pokud je do sklářského kmene přidáno vysoké množství sloučenin manganu, vznikne až neprůhledné sklo (výroba černých skel – tzv. hyalit). Sloučeniny manganu se do skla vnášejí ve formě oxidu manganičitého MnO_2 , a to buď v přírodní fázi, nazývané burel, nebo ve formě syntetické.

- **Sloučeniny chrómu**

Na zabarvení skla po přidání sloučenin chrómu mají vliv oxidační podmínky při tavení. V neutrální atmosféře vzniká trávová zeleň, v oxidační atmosféře se sklo zabarví žlutozeleně a v redukční atmosféře modrozeleně. Sloučeniny chrómu se vnášejí do skla oxidem chromitým Cr_2O_3 , chromanem draselným K_2CrO_4 , chromanem barnatým BaCrO_4 , případně jinými sloučeninami chrómu.

- **Sloučeniny kobaltu**

Sloučeniny kobaltu, přidané při výrobě, zabarví sklo do modra. Intenzita zabarvení narůstá s rostoucí dávkou barvicí sloučeniny. Do skla se vnášejí především oxidem kobaltnato-kobaltitým Co_3O_4 a uhličitanem kobaltnatým CoCO_3 .

- **Sloučeniny niklu**

Na zabarvení skla, po přidání sloučenin niklu, má vliv chemické složení vyráběného skla. Draselná skla jsou sloučeninami niklu zbarvována fialově, pokud se jedná o sodná skla, pak je zbarvení červené. Sloučeniny niklu se do skla vnášejí například oxidem nikelnatým NiO , niklitým Ni_2O_3 , uhličitanem nikelnatým NiCO_3 a dalšími.

- **Sloučeniny selenu**

Sloučeniny selenu mohou zabarvit sklo od růžové až po červenou. Je třeba počítat s těkáním selenu při tavení, jelikož technologie barvení selenem je poměrně citlivá na atmosféru pece, teplotu a délku tavení a na množství sloučeniny selenu. Do skla se vnáší jemně mletým selenem černým, popřípadě seleničitanem sodným Na_2SeO_3 , barnatým BaSeO_3 nebo zinečnatým ZnSeO_3 .

- **Sloučeniny kadmia**

Přidáním sloučenin kadmia se sklo zabarví žlutě. Pokud je kadmium přidáno v kombinaci se sloučeninami selenu, můžeme dosáhnout řady odstínů, od sytě žluté přes oranžovou až k tmavě červené. Vnášení sloučenin kadmia do skla probíhá především ve formě sulfidu kademnatého CdS . [9]

2.3.3 Beton

Pro barevnou úpravu betonových výrobků se využívá zejména anorganických pigmentů. Výroba betonu není pro používané pigmenty nijak tepelně náročná (na používané pigmenty není nutné klást vysoké nároky na tepelnou stálost, jako je nutné u pigmentů do výrobků keramických nebo skleněných). Díky způsobům výroby betonu, které nevyžadují výpal ani tepelnou úpravu, je možné vyrábět výrobky i celé konstrukce z probarveného betonu, a to jak monoliticky, tak prefabrikací. Největší spotřeba pigmentů v betonářském průmyslu je však právě u prefabrikovaných výrobků, konkrétně u vibrolisovaného barevného zboží. Objemy výroby vibrolisovaných výrobků jsou tak velké, že se k výrobě spotřebuje nad 50 % světově produkováných barevných pigmentů. Mezi tyto výrobky patří například plošná a zámková dlažba, palisády, štípané betonové bloky, betonová střešní krytina.

2.3.4 Omítky

Barevné omítky, kterých se docílí přidavkem pigmentu do omítkové směsi, se používaly už ve starověku. Již ve Vitruviově díle *Deset knih o architektuře* se lze dočíst, že pokud byly stěny malovány jednobarevně, vmíchaly se barevné pigmenty přímo do omítky nebo byly rozmíchány s vápennou vodou do barev, které se poté dodatečně nanášely na vlhkou omítku. Při vysychání se hydroxid vápenatý v omítce natrvalo spojil s pigmentem, který se tím stal součástí vrstvy vápenné omítky. Omítka i malba však musely být nanесeny v jednom dni.

Zajímavostí také je, že Vitruvius například doporučuje při použití rumělky uzavřít malbu potahem z vosku, aby barvy zůstaly déle stálé a lesklé. Na stěnu se po vymalování a spojení malby s omítkou měl nanést štětkou punský vosk rozpuštěný nad ohněm a promíchaný s trochou oleje. Následně měla být stěna zahřívána dřevěným uhlím v železné nádobě, aby se vosk po stěně rovnoměrně rozpustil. Nakonec se měl vosk uhladit voskovou šňůrou a lněnými hadříky.

[10] [11]

V současné době je na trhu možné nalézt velké množství omítkových směsí, které jsou již dodávány barevné či probarvené. Tyto můžeme rozdělit na přírodní a syntetické. K přírodním řadíme zejména hliněné omítky a barvy, které se vyznačují nízkým difúzním odporem. Hliněné barvy mohou být tvořeny například z bílých hlín a jílu a rostlinného kaseinu. Takto vzniklá barva může být navíc doplněna případným přidavkem pigmentu. Do hliněných omítek mohou být přidány světlé mramorové písky. K syntetickým omítkám řadíme například akrylátové a silikonové omítky, kde akryláty a silikony tvoří pojivo, které je následně doplněno opět plnivem a pigmentem.

[12] [13]

2.4 Probarvování keramického střepe

Převážná část výzkumů, zabývajících se ovlivněním výsledné barvy keramického střepe v posledních desetiletích, byla z ekonomických, ale i ekologických důvodů, zaměřena na využívání recyklovaných či odpadních materiálů.

2.4.1 Hutní železité odpady

Hutními železitymi odpady rozumíme železité odprašky a kaly, které vznikají jako odpad při výrobě surového železa. Surové železo je vyráběno ve vysokých pecích, ve kterých vzniká mimo surového železa také struska, prachový výhoz a plyn. Odpadní plyn odcházející z pece prochází nejdříve prachovými filtry a poté i mokkými odlučovači, ve kterých je zbavován pevných částic, které odchází ve formě odprašků. Pokud je obsah železa nad 45 % lze jej použít opět v hutním průmyslu jako rudný koncentrát, či ve stavebním průmyslu například ve výrobě cementu. Chemické složení odprašků je obvykle velmi pestré, mohou obsahovat zbytky olejů, emulzí, brusiva a jiných látek a toto složení se také liší v závislosti na původu výroby. [3]

Byla zkoumána možnost náhrady části korekční zeminy těmito železitymi odprašky. Přidané železité odprašky působí v plastickém těstě jako ostřívo a snižují jeho citlivost k sušení. Při výpalu v redukčním prostředí také působí jako účinné eutektické tavivo. Jako optimální byl stanoven přídavek do 3 % hmotnostních, při kterém se střep zabarvil do hněda a při kterém nebylo zaznamenáno významné zhoršení zkoumaných vlastností pod kritéria normy. Vyšší dávkování mělo za následek sytější hnědé zabarvení, avšak zvýšila se i pórovitost střepu a tím i nasákavost a snížila mrazuvzdornost. [3]

2.4.2 Železité konvertorové kaly

Železitý konvertorový kal je odpad, vznikající při mokřím čištění spalin kyslíkových konvertorů, které se dnes používají pro výrobu většiny oceli na světě. [14]

Jednou ze zkoumaných možností recyklace tohoto kalu bylo jeho využití jako taviva a barviva pro výrobu lícových cihel či cihel klinker, díky značnému obsahu železa.

Nejllepších výsledků bylo dosaženo při dávce 5 % kalu z hmotnosti jílu a teplotě výpalu 900 °C. Zároveň bylo po přidavku konvertorového kalu a výpalu v laboratorní elektrické peci v oxidační atmosféře dosaženo probarvení do sytější červeně, což je příznivé pro estetiku lícových cihel. [15]

2.4.3 Elektrolytické kaly

Byla zkoumána také možnost využití elektrolytického kalu, vznikajícího jako odpad při galvanickém pokovování, jako příměsí ve výrobě pálených cihel a jeho vliv na fyzikálně–mechanické vlastnosti těchto cihel.

Na zkoumaných vzorcích bylo možné pozorovat ztmavení střepu od načervenalé oranžové u referenčních vzorků až po načervenalé hnědou u vzorků s největší dávkou kalu. Přídavkem elektrolytického kalu byla také snížena objemová hmotnost střepu a pevnost v tlaku a zvýšila se ztráta žíháním, podélné smrštění, pórovitost a nasákavost. Pokud byl elektrolytický kal přidán v dávce do 8 % hmotnostních, vyluhovatelnost i ostatní již zmíněné parametry splňovaly požadavky čínských norem (práce byla zpracována čínskými vědci). [16]

2.4.4 Kal z úpravy podzemních vod

V Litvě dosahuje obsah Fe_2O_3 v podzemních vodách, čerpaných do veřejné vodovodní sítě, průměrně rozmezí 0,5 – 3,5 mg/l, přičemž Litevské hygienické normy povolují pouze 0,2 mg/l. Voda tedy prochází filtrací a vzniká kal, který obsahuje přibližně 70 % amorfního Fe_2O_3 . Skupina litevských vědeckých pracovníků se proto zabývala využitím tohoto kalu v keramické výrobě.

Jako optimální se z testovaných dávek kalu z úpravy podzemních vod jeví přídavek 5 % z hmotnosti jílu, teplota výpalu plastického těsta pak 1050 °C. Při této dávce a teplotě výpalu měly vzorky srovnatelné podélné smrštění s referenčními vzorky, zatímco s rostoucí dávkou smrštění rostlo. Objemová hmotnost 1995 kg/m³ byla nejvyšší, vzorky také měly nejvyšší pevnost v tlaku, nejnižší otevřenou pórovitost a s tím související nasákavost. Vypálené vzorky jílu s příměsí kalu měnily barvu výrazně více do červena již při dávce právě 5 % hmotnostních. [17]

2.4.5 Odprašky z výroby nerezové oceli

Při výrobě nerezové oceli vzniká odpad v podobě odprašků, které obsahují například škodlivé těžké kovy, avšak i značné množství jiných kovů, znovu využitelných. Byla studována možnost úpravy těchto odprašků na pigment, který by následně upravoval barvu střepu keramické střešní krytiny do černa.

Chemickou analýzou bylo zjištěno, že odprašky obsahují značné množství Fe_2O_3 (59,42 %) a také Cr_2O_3 (15,74 %).

Z několika vyrobených verzí byl jako optimální vybrán pigment s poměrem 50 % nerezového odprašku a 50 % Cr_2O_3 . Optimálních parametrů vzorků, jak odstínu černé barvy, tak fyzikálně mechanických vlastností, bylo dosaženo po výpalu na 1200 °C po dobu 30 min s přidavkem tohoto pigmentu v dávce 8 % hmotnostních. [18]

2.4.6 Červený kal

Červený kal je vedlejším produktem výroby hliníku, který se dnes získává převážně z bauxitu reakcí s hydroxidem sodným během takzvaného Bayerova procesu. Na výrobu jedné tuny hliníku připadá 1,2 – 2 tuny červeného kalu, který je vysoce zásaditý, s pH v rozmezí 10 až 13. Kal nebývá dále více využíván a bývá pouze ukládán do odkališť, která zabírají velkou plochu a mohou také způsobovat kontaminaci půdy a podzemních vod. Výzkumem recyklovatelnosti červeného kalu v keramickém průmyslu se již zabývala řada vědeckých týmů, od vědců z Francie, Španělska a Itálie až po Čínu.

Při zkoumání převážně fyzikálně–mechanických vlastností bylo stanoveno, že červený kal přispívá například k pevnosti v tlaku při teplotě 950 – 1000 °C. Při vyšších teplotách se také lépe projevovala barvicí schopnost kalu, která stoupala s jeho dávkou. [19]

Optimálních vlastností vzorků bylo v prováděných studiích dosaženo po přidavku 20 – 30 % kalu. Z analýzy minerálů ve střepech a z pozorování změn barevnosti vyplývá, že probarvení do červena způsobuje hlavně vzrůstající množství hematitu a magnetitu. [20]

Červený kal může být také modifikován (anglicky modified red mud – MRM za účelem recyklace co největšího množství hydroxidu sodného pro znovupoužití v Bayerově procesu. MRM vzniká zkrápěním červeného kalu vodou a následným snižováním vlhkosti kalu za použití tlakových filtrů. MRM z tohoto procesu vychází jako pevná látka. Vlastnosti i změny barevnosti vzorků s přidavkem MRM jsou obdobné jako při použití červeného kalu, jelikož kal se pro optimální hmotnostní dávkování v předchozích zde uvedených pracích také před použitím vysoušel. [21]

Skupina vědců z Číny v roce 2017 publikovala práci, ve které se zabývala výrobou permeabilních, tedy propustných cihel dokonce z čistého červeného kalu. Díky specifické pálicí křivce vznikl poměrně pevný permeabilní keramický střepek, který přitom měl barevnost běžné keramické cihly. [22]

2.4.7 Glaukonit

Glaukonit je jílový minerál složitého chemického složení $(K(Fe,Al,Mg)_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2)$, který tvoří oválná nebo kulovitá zrnka zelené či žlutozelené barvy a nachází se v sedimentech vzniklých v mořském prostředí. [23]

Tým vědců z Litvy publikoval v roce 2010 studii, která se zabývala vlivem mineralogického složení na barvu keramického střepu a možností ovlivnění barevnosti střepu přidavkem glaukonitu.

Bylo zjištěno, že červený odstín keramického střepu souvisí s množstvím železa, ale především s jeho mineralogickou formou, ve střepu obsaženou. Konkrétně bylo pozorováno, že střep získává intenzivnější a později tmavší odstín červené s rostoucím množstvím hematitu. V případě, že spolu s hematitem vznikne během výpalu i spinel, střep ještě více ztmavne a nabyde hnědočervené barvy. Samotný glaukonit vypálený na teplotu 1000 °C byl červenější a tmavší než samotný jíl, odebraný z ložiska Girininkai v Litvě, jelikož tento jílový minerál obsahuje 1,5x více železa v hematitu, 1–1,6krát ve spinelu, 2–3krát více v magnetitu a 2–6 krát méně jiných sloučenin. Pro účinné probarvení keramického střepu bylo stanoveno, že přídavek glaukonitu, se specifickým měrným povrchem 350 m²/kg, by měl přesahovat 30 % z hmotnosti jílu. [24]

2.5 Vliv chemického složení vstupních surovin na barvu keramického střepu

Na barvu keramického střepu má vliv množství faktorů. Mezi nejvýraznější faktory patří, zda a v jakém množství jsou ve vstupních surovinách přítomny tzv. barvicí oxidy.

Dalším výrazným faktorem je teplota výpalu, respektive výše maximální vypalovací teploty, jelikož při rozdílných teplotách probíhají mezi složkami střepu rozdílné reakce, jako jsou například rozklad jílových i nejílových minerálů a jejich modifikační přeměny.

V neposlední řadě patří k významným faktorům také prostředí výpalu, které dělíme na oxidační, neutrální či redukční. Při výpalu v oxidačním prostředí probíhá spalování za přebytku kyslíku (2 – 5 %), neutrální prostředí má přebytek kyslíku pouze 1 – 2 % a při výpalu v redukčním prostředí je pro spalování nedostatek kyslíku, pod 1 %.

K barvicím oxidům významným v keramické výrobě patří oxidy železa, které zabarvují střepek do červena až hněda. U oxidů železa zejména záleží na prostředí výpalu. V silně redukčním prostředí při přítomnosti C dochází k přeměně Fe_2O_3 a Fe_3O_4 až na FeO a CO , přičemž FeO je silné eutektické tavivo, což může být žádoucí, ovšem zvyšuje riziko nadýmání střepeku. Při výrobě porcelánu je však silně redukční prostředí ve 2. fázi výpalu vyžadováno, jelikož se redukcí Fe_2O_3 na FeO zvyšuje bělost výsledného střepeku.

Dalším z oxidů, důležitých v keramické výrobě, je Al_2O_3 , který zesvětluje barvu střepeku a v případě zmíněného porcelánu, kde je důležitou složkou výroby kaolín obsahující značné množství Al_2O_3 , pomáhá vytvářet střepek čistě bílý. Také CaO ovlivňuje výslednou barevnost střepeku tím, že jej zesvětluje. Do surovinné směsi se dostává ve formě CaCO_3 (vápence), obsaženém v jílu, případně vápenné korekce. V případě, že i po úpravě suroviny zůstane ve výsledném těstě shluk zrn či velké zrno vápence, může vznikat tzv. cicvár a docházet k odprýsknutí, což je nepříznivé nejen z hlediska vzhledu, ale i pevností střepeku nebo jeho průsaku. [1] [2]

3 Praktická část

3.1 Cíl

Cílem praktické části bylo navrhnout způsob probarvení plastického těsta. Byly vybrány pigmenty, které by mohly ovlivnit výslednou barvu cihlářského střepu po výpalu, bylo navrženo jejich dávkování a způsob zapracování do plastického těsta. Z upraveného plastického těsta byla vytvořena tělesa, na kterých byla pozorována změna barevnosti po různé dávce barvicí látky, před výpalem i po výpalu. Dále byly sledovány fyzikálně mechanické vlastnosti těles po výpalu a z nich odvozen vliv přídavku jednotlivých barvicích látek na tyto vlastnosti.

3.2 Vstupní suroviny

Na použitých surovinách byly pro doplnění či ověření údajů z technických listů provedeny následující analýzy.

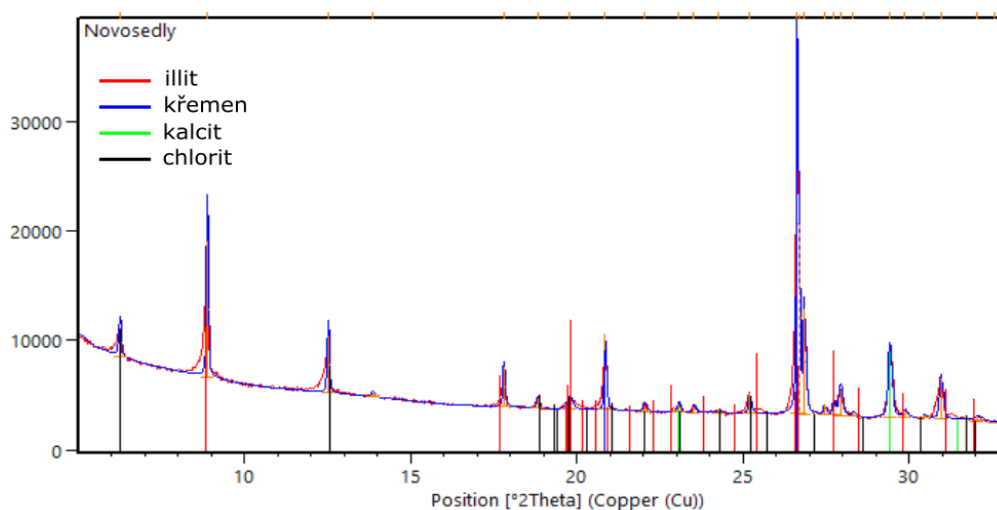
- termogravimetrická analýza (DTA)
- mineralogické složení (RTG)
- granulometrie (v případě pigmentů)

3.2.1 Cihlářská zemina

Pro praktickou část práce byla použita surovina z výrobního závodu Porothers v obci Novosedly na Moravě, patřící společnosti Wienerberger cihlářský průmysl, a. s. Z informací poskytnutých závodem víme, že k zemině natěžené z místního hliniště je přidáván uhelný prach, papírová drť, dřevěné piliny a v malém množství cihelný prach z obrusu. Není používána korekce jinou zeminou. Uhlý prach, který je využíván jako ostřivo a zároveň jako energetická výpomoc, je dle průběžně stanovovaného složení zeminy přidáván v množství cca 1,3 %, papírová drť, přidávaná jako lehčivo, v množství cca 7 – 11 %, piliny, přidávané rovněž jako lehčivo, v množství cca 13 – 24 % a prach z broušení cihel je přidáván jen v množství cca 0,5 %.

Surovina byla odebrána do uzavíratelné nádoby z dopravníku, který je umístěn ihned za protlačovacím mísidlem, tedy již po zhomogenizování zeminy s ostatními příměsemi uvedenými výše.

Mineralogické složení (RTG)



Obr. 1: záznam RTG difrakční analýzy zeminy ze závodu Porotherm v obci Novosedly na Moravě

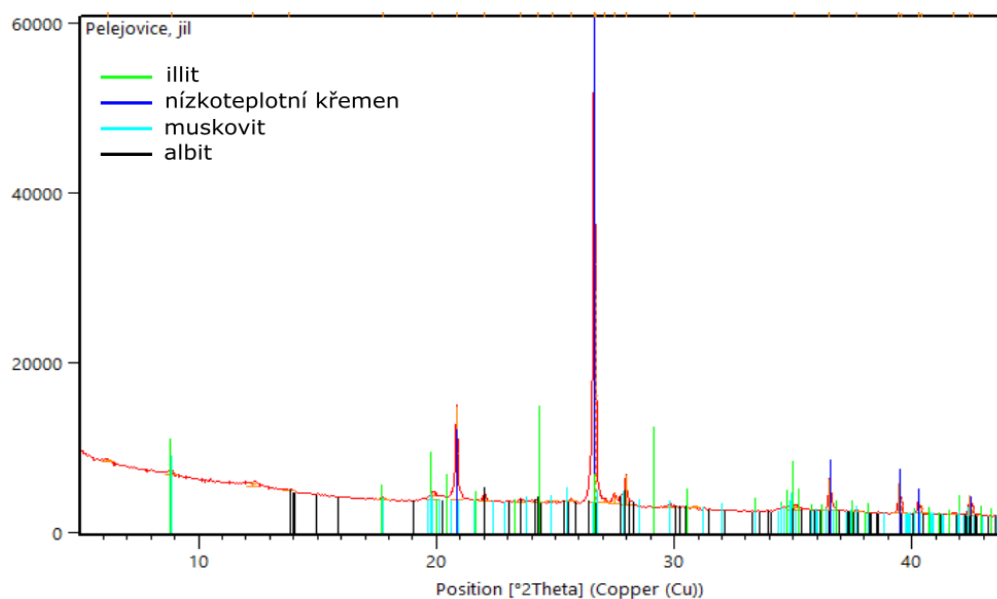
Jíl z obce Novosedly je mineralogicky tvořen illitem, kalcitem, chloritem a křemenem.

3.2.2 Korekční jíly

- **jíl Pelejovice**

Jíl Pelejovice byl získán neupravený ve formě hrudek, natěžených přímo z hliště a zaslaných zásilkovou službou v neprodyšně uzavřeném plastovém pytlí.

Mineralogické složení (RTG)



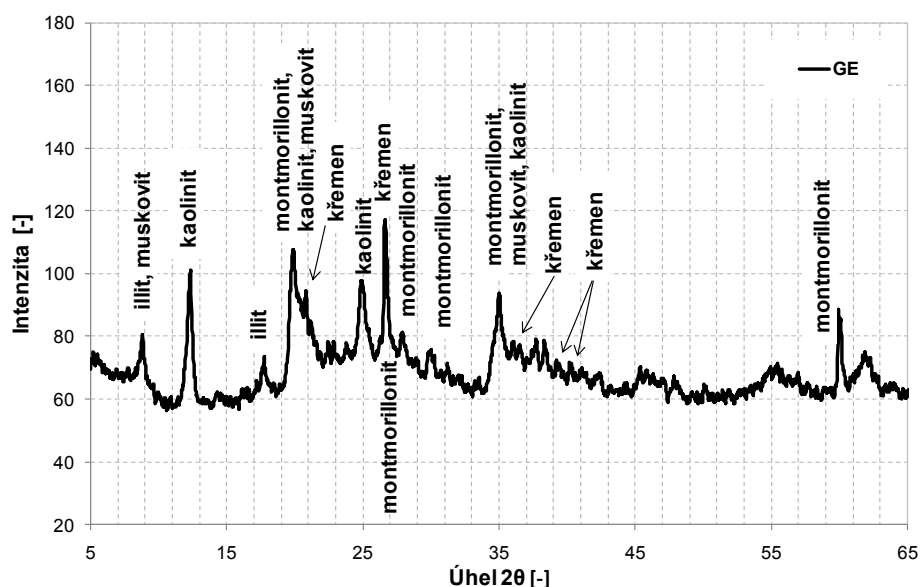
Obr. 2: záznam RTG difrakční analýzy jílu Pelejovice

Jíl Pelejovice je mineralogicky tvořen illitem, muskovitem, albitem a křemenem.

- **jíl GE**

Jíl GE byl získán od společnosti LB-MINERALS s.r.o. jako jemně mletý prášek. Jíl GE patří mezi slévárenské jíly. Jedná se o vazný jíl s velmi nízkou teplotou slinutí – 950 °C. V keramické technologii se jílu GE využívá jako plastifikační přísady, která podporuje slinutí střepe a také je pro svoji červenou barvu po výpalu používán k barevné korekci v keramických hmotách. Mezi jeho nevýhody, vzhledem k jeho vyššímu obsahu montmorillonitu, patří zejména větší množství potřebné rozdělovací vody a z něho plynoucí větší délková změna sušením a větší citlivost k sušení. [25]

Mineralogické složení (RTG)



Obr. 3: záznam RTG difrakční analýzy jílu GE

Jíl GE je mineralogicky tvořen především montmorillonitem, illitem, kaolinitem a také muskovitem a křemenem.

3.2.3 Pigmenty

Pro účel ovlivnění barevnosti cihlářského střepe byly použity následující pigmenty:

- **Fepren TP303GA**

Jemně mletý oxid železitý od firmy Precheza a.s. z Přerova.

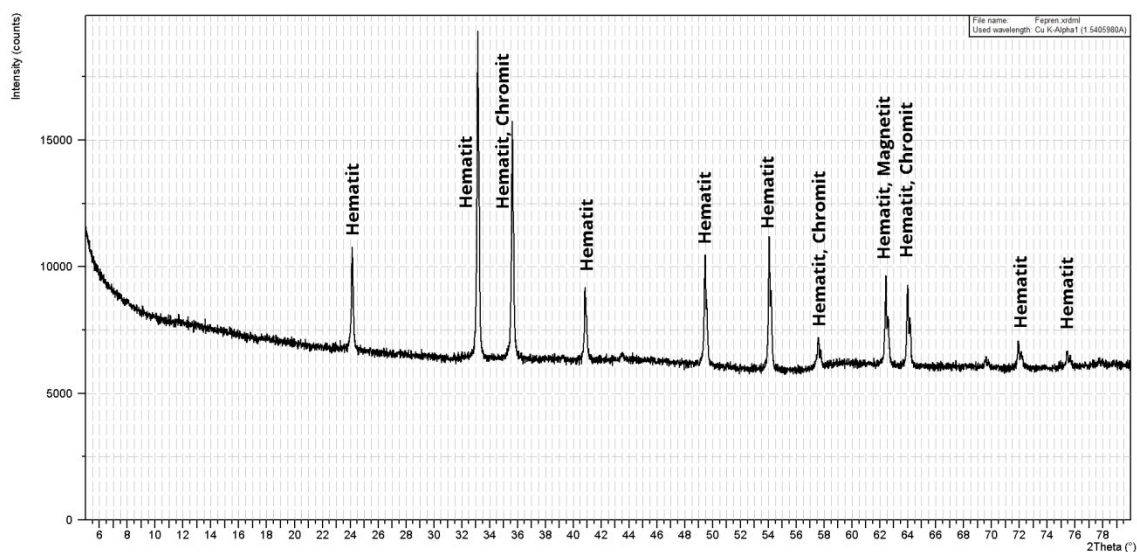
Údaje z technického listu:

- deklarovaný obsah Fe_2O_3 – $\geq 97,5 \%$
- sypná hmotnost volná – 640 kg/m^3
- sypná hmotnost setřesená – 1285 kg/m^3
- měrná hmotnost – 5000 kg/m^3
- zbytek na síti 0,045 mm – $\leq 0,04 \%$
- teplotně stálý až do $800 \text{ }^\circ\text{C}$
- cena – $25,9 \text{ Kč/kg}$

Termogravimetrická analýza (DTA)

ztráta žíháním 0,36 %, endotermické reakce při $75 \text{ }^\circ\text{C}$ (ztráta adsorbované vody) a poté při $310 \text{ }^\circ\text{C}$

Mineralogické složení (RTG)



Obr. 4: záznam RTG difrakční analýzy pigmentu Fepren TP303GA

Pigment je mineralogicky složen téměř výlučně z hematitu a obsahuje také malé množství dalších oxidů železa jako je magnetit a chromit.

Granulometrie

Pigment Fepren TP303GA obsahoval částice v rozmezí $12,63 - 410,75 \text{ }\mu\text{m}$ s průměrnou velikostí zrn $202,96 \text{ }\mu\text{m}$.

- **Bayferrox 130**

Synteticky připravený oxid železitý od firmy Lanxess se sídlem v Kolíně nad Rýnem.

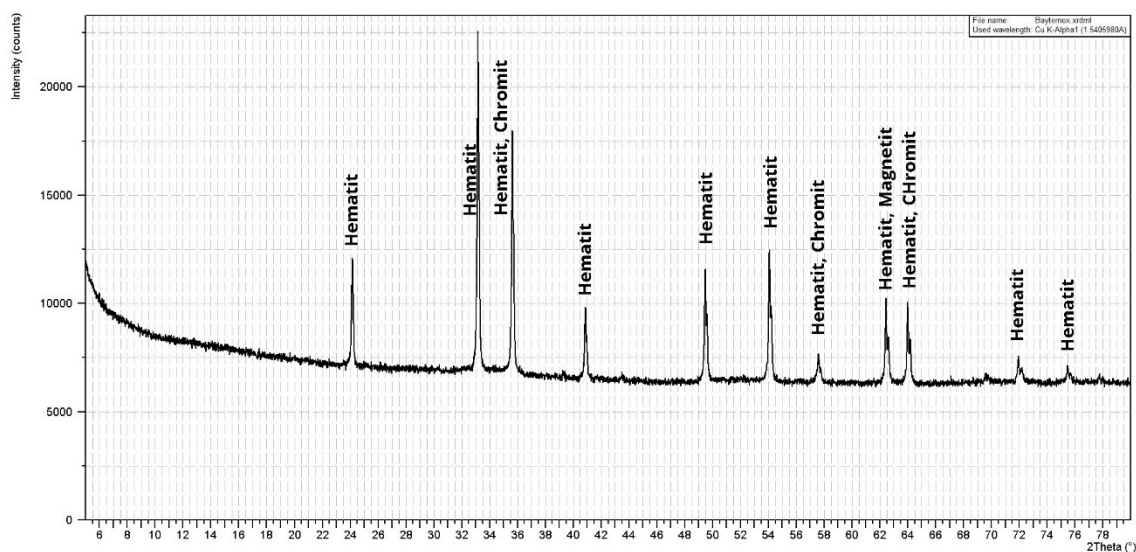
Údaje z technického listu:

- deklarovaný obsah Fe_2O_3 – 97,2 %
- převládající velikost zrn – 0,17 μm
- sypná hmotnost – 700 – 1100 kg/m^3
- měrná hmotnost – 5000 kg/m^3
- zbytek na síť 0,045 mm – $\leq 0,06$ %
- ztráta žíháním při 1000 °C – $\leq 0,6$ % po 0,5 h
- cena – 80 Kč/kg (bez DPH)

Termogravimetrická analýza (DTA)

Ztráta žíháním 0,26 %, endotermické reakce při 75 °C (ztráta adsorbované vody), 200 °C, 290 °C a poté při 700 °C.

Mineralogické složení (RTG)



Obr. 5: záznam RTG difrakční analýzy pigmentu Bayferrox 130

Pigment je mineralogicky složen téměř výlučně z hematitu a obsahuje také malé množství dalších oxidů železa jako je magnetit a chromit.

Granulometrie

Pigment Bayferrox 130 obsahoval částice v rozmezí 377,01 – 1002,60 μm s průměrnou velikostí zrn 657,94 μm .

- **Koltex**

Španělská červeň od firmy Koltex Color s.r.o. z Mnichova hradiště je vyráběna mletím krevele.

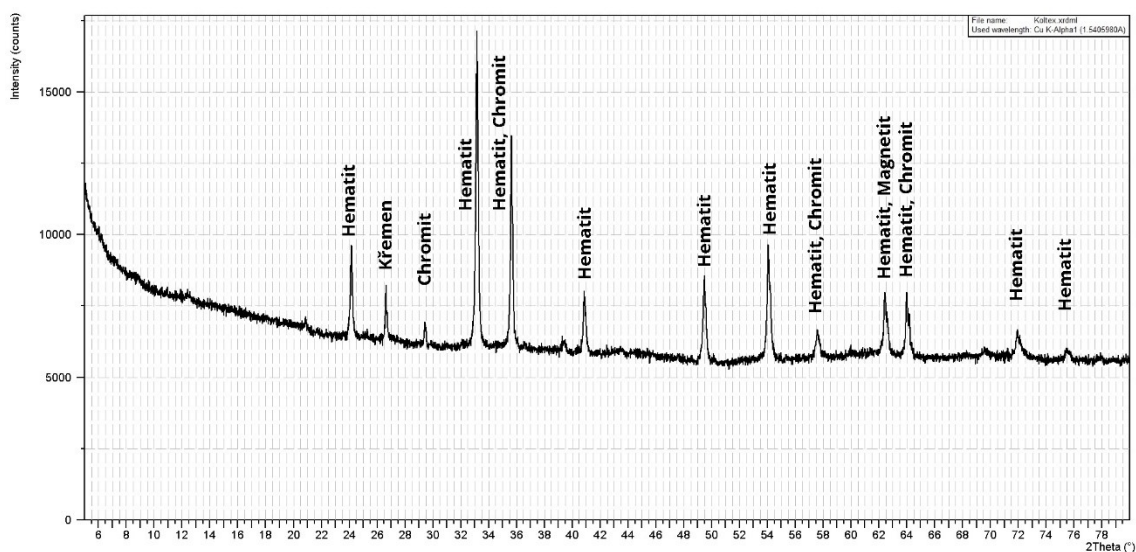
Údaje z technického listu:

- průměrný obsah Fe_2O_3 – 81 %
- průměrný obsah SiO_2 – 10,10 %
- průměrná velikost částic – 3,45 μm
- objemová váha – 0,9 g/cm^3
- měrný povrch – 10 m^2/g
- cena – 13,9 Kč/kg

Termogravimetrická analýza (DTA)

ztráta žíháním 2,92 %, endotermické reakce při 75 °C (ztráta adsorbované vody), 530 °C (přeměna křemene) a při 780 °C (přeměna křemene)

Mineralogické složení (RTG)



Obr. 6: záznam RTG difrakční analýzy pigmentu Koltex

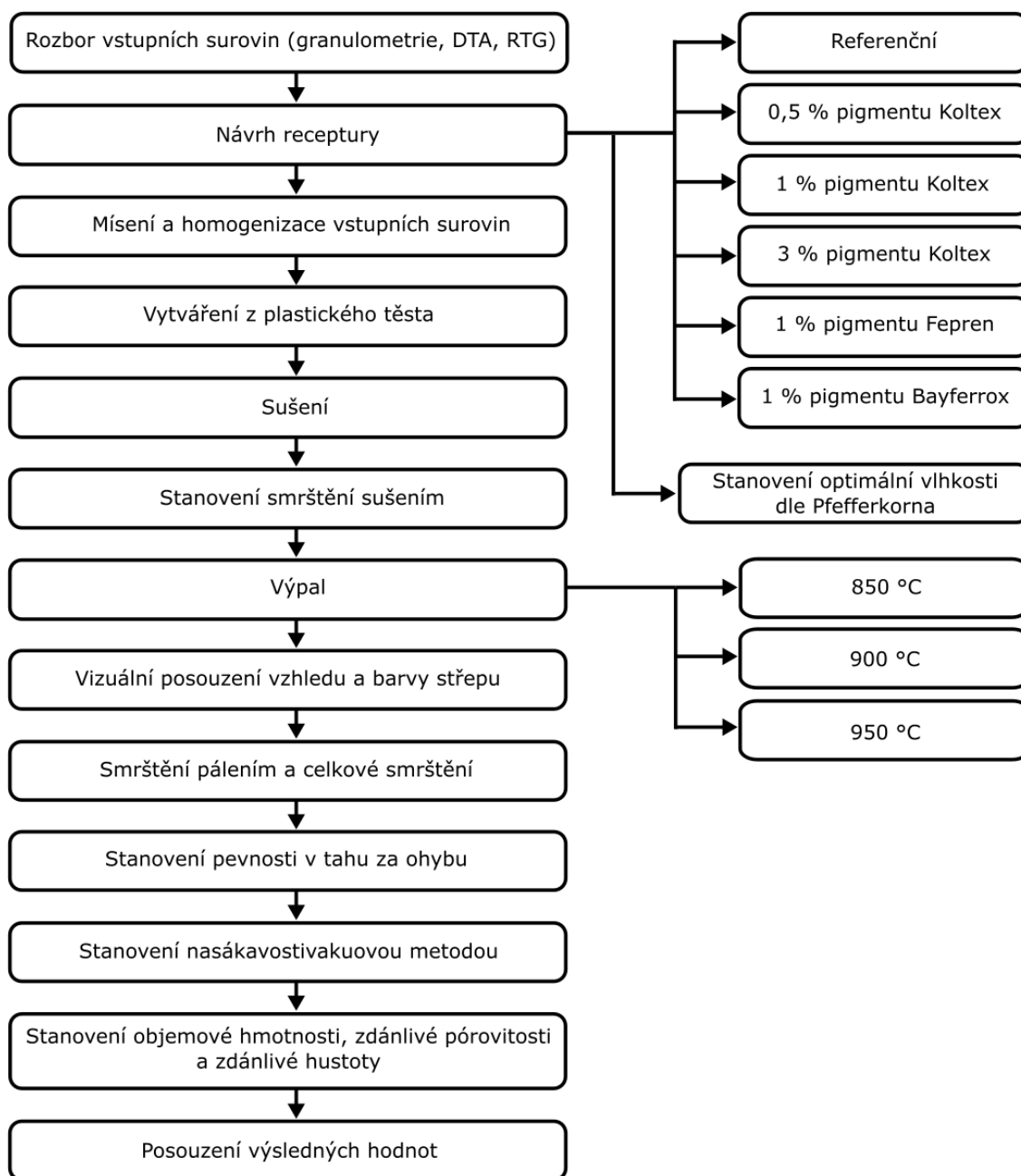
Pigment je mineralogicky složen téměř výlučně z hematitu, dále obsahuje malé množství magnetitu a chromitu a také nepatrné množství křemene.

Granulometrie

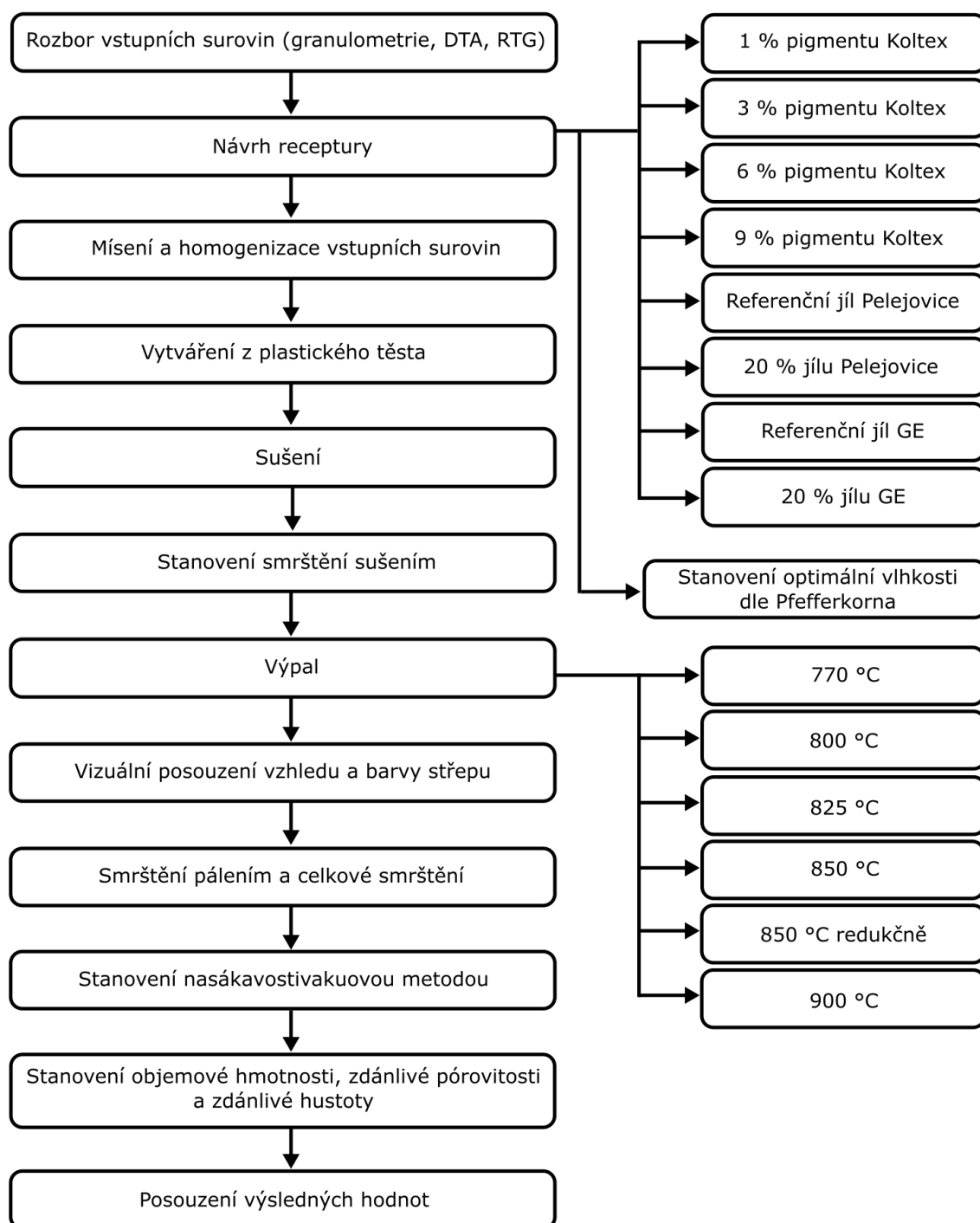
Pigment Koltex obsahoval částice v rozmezí 0,37 – 1,78 μm s průměrnou velikostí zrn 0,82 μm .

3.3 Metodika

I. etapa



II. etapa



3.3.1 Postup prováděných zkoušek

Na zkušebních tělesech byly prováděny následující zkoušky:

- Stanovení délkové změny sušením, pálením a délkové změny celkové
- Stanovení pevnosti v tahu za ohybu (pouze v I. etapě)
- Stanovení nasákavosti, zdánlivé pórovitosti, a objemové hmotnosti pomocí vakuové metody a hydrostatického vážení

• Délková změna sušením, pálením a délková změna celková

Do každého zkušebního tělesa otiskneme při výrobě měřicí břity posuvného měřítka, nastavené na vzdálenost 80 mm. Po vysušení a po výpalu všech těles znovu přeměříme vzdálenost otisků a stanovíme délkové změny dle následujících vztahů:

délková změna sušením DS s přesností na 0,1 %

$$DS = \frac{l_s - l_z}{l_z} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3.1)$$

délková změna pálením DP s přesností na 0,1 %

$$DP = \frac{l_p - l_s}{l_s} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3.2)$$

délková změna celková DC s přesností na 0,1 %

$$DC = \frac{l_p - l_z}{l_z} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3.3)$$

l_z	vzdálenost otisků při vytvoření [mm]
l_s	vzdálenost otisků po vysušení [mm]
l_p	vzdálenost otisků po výpalu [mm]

• Pevnost v tahu za ohybu

Pro stanovení byl použit Michaelisův přístroj s roztečí podpěrných břitů 75 mm a poměrem 1:50. Nejdříve změříme přesnou vzdálenost podpěr, vyrovnáme Michaelisův přístroj a upravíme zkušební tělesa tak, aby se podpěrné břity dotýkaly vždy po celé šířce tělesa. Poté vložíme zkušební těleso tak, aby oba konce symetricky přesahovaly a otevřeme zásobník s broky. Michaelisův přístroj sám plynule zatěžuje zkušební těleso až do porušení. Po zlomení tělesa zvážíme hmotnost broků potřebných pro zlomení a hmotnost pomocí gravitačního zrychlení a poměru 1:50 přepočítáme na silové zatížení. Zlomené těleso také přeměříme v místě zlomu a stanovíme jeho tloušťku a šířku s přesností na ± 1 mm.

Stanovení pevnosti v tahu za ohybu provedeme dle následujícího vztahu:

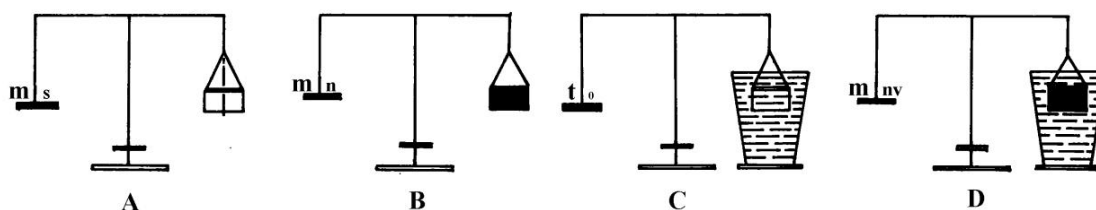
$$f_{cf} = \frac{3}{2} \cdot \frac{F_{cf} \cdot l}{b \cdot h^2} \quad [MPa] \quad (3.4)$$

f_{cf}	pevnost v tahu za ohybu s přesností na 0,1 [MPa]
F_{cf}	síla potřebná pro porušení zkušebního tělesa [N]
l	vzdálenost podpěrných břitů [mm]
b	šířka zkušebního tělesa [mm]
h	výška zkušebního tělesa v místě zlomu [mm]

- **Stanovení nasákavosti, zdánlivé pórovitosti, a objemové hmotnosti pomocí vakuové metody a hydrostatického vážení**

Stanovení provedeme na zlomcích zkušebních těles ze zkoušky pevnosti v tahu za ohybu. Nejdříve všechny zlomky vysušíme při 110 °C do konstantní hmotnosti a zvážíme. Poté je umístíme na rošt do nádoby umístěné v exikátoru. Zlomky klademe tak, aby se nedotýkaly stěn nádoby ani vzájemně mezi sebou.

Uzavřeme exikátor a odčerpáme veškerý vzduch. Počkáme, dokud se tlakoměr připevněný k exikátoru neustálí a poté podtlak udržujeme po dobu alespoň 10 minut. Následně zlomky zalejeme do poloviny výšky vodou a dále udržujeme podtlak po dobu 10 minut. Poté dopustíme do exikátoru takové množství vody, aby byl každý ze zlomků ponořen 2 cm pod hladinou a udržujeme podtlak ještě po dobu 15 minut. Nakonec podtlak zrušíme a zlomky vyjmeme z exikátoru stále uložené v nádobě a zalité vodou. Během přestávek a udržování podtlaku, nebo po vyjmutí zkušebních těles z exikátoru, si připravíme soustavu pro hydrostatické vážení.



Obr. 7: Schématický princip hydrostatického vážení (A – vážení suchého vzorku (m_s), B – vážení nasáklého vzorku (m_n), C – tárování válce s vodou a závěsem pro hydrostatické vážení, D – hydrostatické vážení vzorku (m_{nv})); ČSN 72 0101

Každé těleso vyjmeme z misky, upevníme do úchyty v hydrostatické sestavě a pod vodou zvážíme. Po zvážení každého tělesa jej ihned přemístíme opět do nádoby s vodou, při přesunech mezi jednotlivými vodními prostředími se snažíme, aby těleso bylo na vzduchu co nejkratší dobu.

Jakmile zvážíme všechna nasáklá tělesa hydrostaticky, odstraníme z vah sestavu pro hydrostatické vážení a každé těleso zvážíme na vzduchu. Povrch každého tělesa před vážením vždy otřeme navlhčeným hadříkem.

Stanovení nasákavosti, zdánlivé pórovitosti a objemové hmotnosti a zdánlivé hustoty provedeme dle vztahů:

- Nasákavost NV s přesností na 0,01 %

$$NV = \frac{m_n - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3.5)$$

- Zdánlivá pórovitost PZ s přesností na 0,01 %

$$PZ = \frac{m_n - m_s}{m_n - m_{nw}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3.6)$$

- Zdánlivá hustota ZH s přesností na 10 kg·m⁻³

$$ZH = \frac{m_s}{m_s - m_{nw}} \cdot \rho_v \quad [kg \cdot m^{-3}] \quad (3.7)$$

- Objemová hmotnost s přesností na 10 kg·m⁻³

$$OH = \frac{m_s}{m_n - m_{nw}} \cdot \rho_v \quad [kg \cdot m^{-3}] \quad (3.8)$$

m_s	hmotnost zkušební tělesa po vysušení [g]
m_n	hmotnost nasáklého zkušební tělesa váženého na vzduchu [g]
m_{nw}	hmotnost nasáklého zkušební tělesa váženého hydrostaticky [g]
ρ_v	hustota kapaliny, v níž bylo zkušební těleso ponořeno při hydrostatickém vážení [kg·m ⁻³]

3.3.2 Stanovení optimální a pracovní vlhkosti keramických těst Pfefferkornovým přístrojem [ČSN 72 1074]

Stanovili jsme optimální pracovní vlhkost keramického těsta a na tuto vlhkost jsme přídavkem vody upravili všechna keramická těsta, ze kterých byla následně vytvářena zkušební tělesa. Vlhkost byla upravena ve fázi homogenizace těsta s pigmentem v kolovém mlýně, přičemž dávka vody byla průběžně přidávána do těsta stříčkou za chodu mlýna.

3.3.3 Zkušební tělesa

- Návrh receptur I. Etapa**

Tab. 1: tabulka značení zkušebních těles **I. etapy**

Značení zkušebních těles I. etapy						
pigment	Referenční	Koltex			Bayferox	Fepren
dávka	0 %	0,5 %	1 %	3 %	1 %	1 %
850 °C	BEZ 850/1/0	KOL 850/1/0,5	KOL 850/1/1	KOL 850/1/3	BAY 850/1/1	FEP 850/1/1
	BEZ 850/2/0	KOL 850/2/0,5	KOL 850/2/1	KOL 850/2/3	BAY 850/2/1	FEP 850/2/1
	BEZ 850/3/0	KOL 850/3/0,5	KOL 850/3/1	KOL 850/3/3	BAY 850/3/1	FEP 850/3/1
900 °C	BEZ 900/1/0	KOL 900/1/0,5	KOL 900/1/1	KOL 900/1/3	BAY 900/1/1	FEP 900/1/1
	BEZ 900/2/0	KOL 900/2/0,5	KOL 900/2/1	KOL 900/2/3	BAY 900/2/1	FEP 900/2/1
	BEZ 900/3/0	KOL 900/3/0,5	KOL 900/3/1	KOL 900/3/3	BAY 900/3/1	FEP 900/3/1
950 °C	BEZ 950/1/0	KOL 950/1/0,5	KOL 950/1/1	KOL 950/1/3	BAY 950/1/1	FEP 950/1/1
	BEZ 950/2/0	KOL 950/2/0,5	KOL 950/2/1	KOL 950/2/3	BAY 950/2/1	FEP 950/2/1
	BEZ 950/3/0	KOL 950/3/0,5	KOL 950/3/1	KOL 950/3/3	BAY 950/3/1	FEP 950/3/1

- Návrh receptur II. Etapa**

Tab. 2: tabulka značení zkušebních těles **II. etapy**

Značení zkušebních těles II. etapy								
pigment/jíl	Koltex				Pelejovice		GE	
dávka	1 %	3 %	6 %	9 %	100 %	20 %	100 %	20 %
770 °C	KOL/1/1	KOL/3/1	KOL/6/1	KOL/9/1	PEL/REF/1	PEL/20/1	GE/REF/1	GE/20/1
800 °C	KOL/1/2	KOL/3/2	KOL/6/2	KOL/9/2	PEL/REF/2	PEL/20/2	GE/REF/2	GE/20/2
825 °C	KOL/1/3	KOL/3/3	KOL/6/3	KOL/9/3	PEL/REF/3	PEL/20/3	GE/REF/3	GE/20/3
850 °C	KOL/1/4	KOL/3/4	KOL/6/4	KOL/9/4	PEL/REF/4	PEL/20/4	GE/REF/4	GE/20/4
850 °C R	KOL/1/5	KOL/3/5	KOL/6/5	KOL/9/5	PEL/REF/5	PEL/20/5	GE/REF/5	GE/20/5
900 °C	KOL/1/6	KOL/3/6	KOL/6/6	KOL/9/6	PEL/REF/6	PEL/20/6	GE/REF/6	GE/20/6

- Příprava zkušebních těles – postup výroby**

I. etapa

Poté, co byla stanovena optimální a pracovní vlhkost zeminy odebrané v cihelně v obci Novosedly na Moravě, byla vypočtena dávka výše zmíněných pigmentů. Byla vytvořena tři těsta, každé s dávkou jednoho ze zkoušených pigmentů v dávce 1 % z hmotnosti sušiny. Dále byla vytvořena těsta s dávkou 0,5 % a 3 % pigmentu Koltex a také referenční tělesa pouze ze zeminy Novosedly. Následně byla z každého těsta, za pomoci formy a drátu, vytvořena zkušební tělesa ve tvaru kvádrů o rozměrech 100 · 50 · 15,8 mm.

Byla vytvořena tři tělesa pro každou kombinaci teploty (850 °C, 900 °C a 950 °C) a dávky pigmentu (Ref, Koltex v dávce 0,5; 1 a 3 %, Bayferrox v dávce 1 % a Fepren v dávce 1 %). Celkem bylo vytvořeno 54 zkušebních těles. Po vysušení těles bylo stanoveno smrštění sušením a po výpalu na požadované teploty (nárůst 4 °C/min; výdrž na maximální teplotě 2 hodiny) bylo stanoveno smrštění pálením a celkové smrštění. Na výpalcích byly poté prováděny zkoušky pro zjištění fyzikálně-mechanických vlastností: pevnost v tahu za ohybu, objemová hmotnost, nasákavost, zdánlivá hustota a zdánlivá pórovitost.

II. etapa

Ve II. etapě byla z důvodů časové náročnosti výpalů na větší rozsah teplot vytvářena pouze zmenšená tělesa ve tvaru kvádrů o rozměrech 33 · 50 · 15 mm primárně za účelem porovnání probarvení. Byla vytvořena tělesa s přídavkem pigmentu Koltex opět v dávce 1 a 3 % a také v dávce 6 a 9 % z hm. s. Také byla vytvořena tělesa pouze z korekčních jíílů GE a Pelejovice a poté tělesa s přídavkem 20 % každého z těchto jíílů. Tělesa byla pálena na teploty 770 °C, 800 °C, 825 °C, 850 °C, 850 °C v redukční atmosféře (850 °C R), 900 °C (nárůst cca 3,6 °C/min; výdrž na maximální teplotě 1 hodinu). Od každé kombinace teploty výpalu a plastického těsta bylo tentokrát vytvořeno pouze jedno zkušební těleso, celkem tedy bylo vytvořeno 48 těles. Na výpalcích byly poté prováděny zkoušky pro zjištění fyzikálně-mechanických vlastností jako v I. Etapě, kromě stanovení pevnosti v tahu za ohybu (z důvodu zmenšení zkušebních těles).

3.4 Výsledky provedených zkoušek

Tab. 3: tabulka hodnot fyzikálně–mechanických vlastností stanovených v I. etapě

	pigment	Ref	Koltex			Bayferox	Fepren
	dávka	Ø	Ø 0,5 %	Ø 1 %	Ø 3 %	Ø 1 %	Ø 1 %
DS [%]	–	-5,3	-4,6	-4,1	-5,0	-4,9	-4,8
DP [%]	850 °C	0,4	0,3	0,3	0,2	0,4	0,3
	900 °C	0,2	0,4	0,6	0,6	0,4	0,5
	950 °C	0,6	0,4	0,4	0,6	0,5	0,5
DC [%]	850 °C	-4,8	-3,9	-3,5	-4,7	-4,4	-4,8
	900 °C	-5,0	-4,3	-3,6	-4,4	-4,4	-4,2
	950 °C	-4,9	-4,7	-4,0	-4,5	-4,7	-4,2
Pevnost v tahu za ohybu f_{cf} [MPa]	850 °C	5,7	5,7	6,8	6,2	5,2	5,4
	900 °C	6,9	7,0	6,0	6,4	6,4	6,7
	950 °C	7,5	7,2	7,0	7,1	6,3	6,6
NV [%]	850 °C	28,39	28,51	26,41	27,33	28,70	28,22
	900 °C	28,83	28,62	26,69	27,98	29,21	29,30
	950 °C	29,15	29,37	26,63	27,89	29,39	29,61
PZ [%]	850 °C	43,64	44,01	41,72	42,73	44,10	43,74
	900 °C	43,84	43,98	42,02	42,54	44,58	44,75
	950 °C	44,32	44,74	42,35	43,31	44,75	44,91
OH [kg/m ³]	850 °C	1540	1540	1580	1560	1540	1550
	900 °C	1520	1540	1570	1550	1530	1530
	950 °C	1520	1520	1590	1550	1520	1520

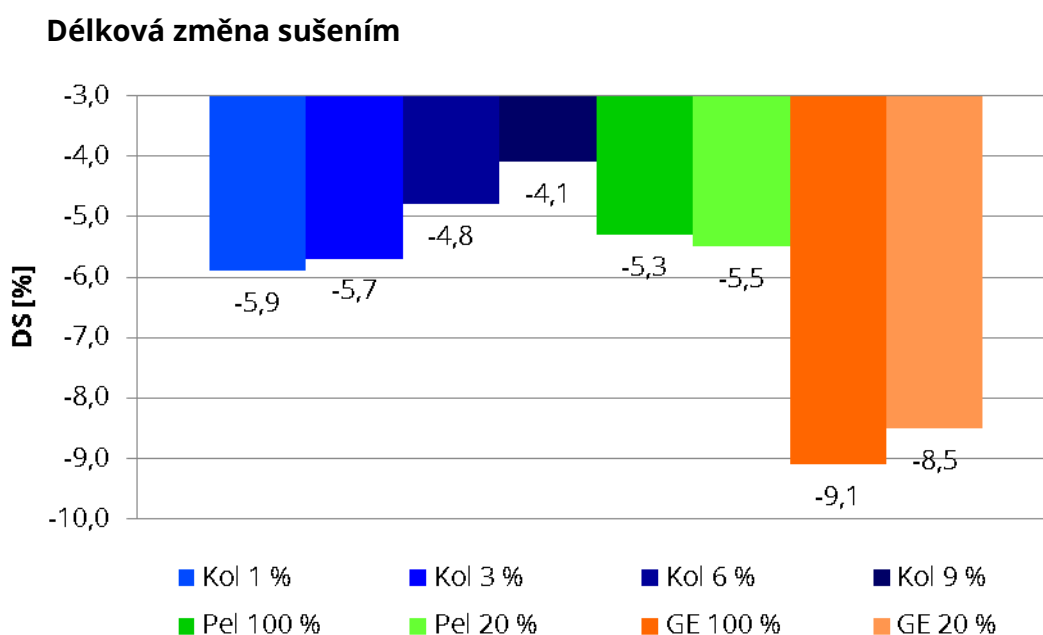
Tab. 4: tabulka hodnot fyzikálně–mechanických vlastností stanovovaných v II. etapě

pigment/jíl		Koltex				Pelejovice		GE	
dávka		1 %	3 %	6 %	9 %	100 %	20 %	100 %	20 %
DS [%]	–	-5,9	-5,7	-4,8	-4,1	-5,3	-5,5	-9,1	-8,5
DP [%]	770 °C	0,4	0,7	0,3	-0,5	0,5	1,2	-1,1	1,0
	800 °C	0,7	0,5	0,3	-0,4	1,0	0,6	-1,3	0,0
	825 °C	0,4	0,1	-0,9	0,5	1,0	0,6	-2,4	-0,3
	850 °C	0,3	0,1	0,1	1,3	0,3	0,0	-2,7	0,3
	850 °C r	0,4	0,2	-0,2	-0,3	0,2	0,4	-3,2	-1,6
	900 °C	1,2	0,7	0,0	0,1	0,1	0,5	-5,8	-0,3
DC [%]	770 °C	-5,1	-5,5	-4,6	-4,3	-4,8	-4,2	-10,5	-7,5
	800 °C	-5,7	-5,4	-4,4	-4,2	-4,5	-5,7	-9,7	-9,2
	825 °C	-5,4	-4,5	-5,8	-3,3	-5,2	-4,8	-9,6	-10,0
	850 °C	-5,5	-5,3	-5,0	-3,1	-4,2	-5,1	-12,2	-7,9
	850 °C r	-5,7	-5,5	-5,5	-4,9	-5,2	-5,1	-12,6	-8,7
	900 °C	-4,9	-5,9	-3,6	-4,4	-5,3	-5,2	-15,1	-8,2
NV [%]	770 °C	26,96	26,01	26,24	25,86	14,47	23,65	20,20	21,30
	800 °C	27,82	27,19	26,14	26,31	14,68	24,18	20,36	21,67
	825 °C	27,57	27,13	26,56	26,46	14,36	24,05	18,24	21,37
	850 °C	27,93	27,82	26,72	26,65	14,33	24,21	16,36	21,58
	850 °C r	27,95	28,09	27,11	27,40	14,17	24,58	13,79	21,02
	900 °C	28,33	28,33	27,60	26,87	14,38	24,86	12,23	22,02
PZ [%]	770 °C	42,58	41,94	42,36	42,32	28,13	39,26	33,19	36,12
	800 °C	43,59	43,54	42,45	42,73	28,44	39,86	33,60	36,04
	825 °C	43,84	43,68	43,00	42,98	27,83	39,68	30,91	35,42
	850 °C	44,40	44,42	43,24	43,30	27,83	39,93	28,52	35,59
	850 °C r	43,69	44,17	43,66	44,00	27,41	40,43	25,16	35,21
	900 °C	44,27	44,48	44,09	43,52	28,09	40,65	22,78	36,48
OH [kg/m ³]	770 °C	1580	1610	1610	1640	1940	1660	1640	1700
	800 °C	1570	1600	1620	1620	1940	1650	1650	1660
	825 °C	1590	1610	1620	1620	1940	1650	1690	1660
	850 °C	1590	1600	1620	1620	1940	1650	1740	1650
	850 °C r	1560	1570	1610	1610	1930	1640	1820	1680
	900 °C	1560	1570	1600	1620	1950	1630	1860	1660

3.5 Diskuse výsledků

- **Délkové změny**

V této zkoušce jsme zjišťovali vliv přídavku pigmentu či korekčního jílu, velikosti jeho dávky, případně teploty výpalu, na délkovou změnu těles sušením, následně pálením a na celkovou délkovou změnu.



Graf 1: II. etapa – vliv množství pigmentu či korekčního jílu na délkovou změnu těles sušením

V této fázi, kdy ještě tělesa neprošla výpalem, ovlivnila jejich délkové změny pouze dávka pigmentu či korekce jílem. Z grafického vyjádření je patrné, že jakýkoliv přídavek pigmentu v I. etapě snížil smrštění výsušků. Přídavek pigmentu tudíž působí jako ostřívo. Nejmenší smrštění, a tedy rozměrovou stabilitu, vykazala tělesa s přídavkem pigmentu Koltex v dávce 1 % na hm. s. Při dávce 3 % stejného pigmentu na hm. s. však již tělesa vykazovala větší smrštění, srovnatelné se smrštěním těles dalších dvou pigmentů v dávce 1 % na hm. s.

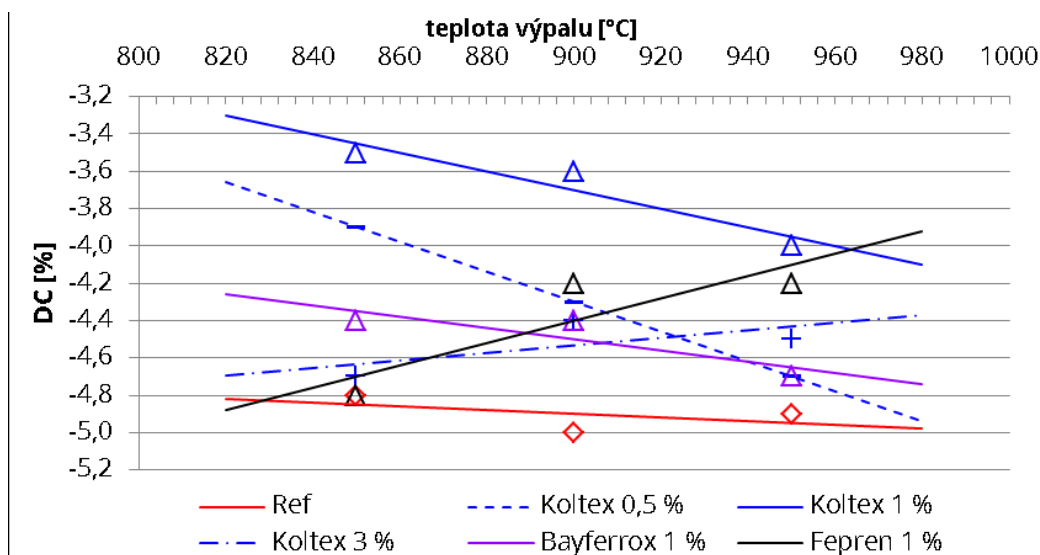
Ve II. etapě byla vytvořena zmenšená tělesa a bylo vytvořeno pouze jedno zmenšené těleso pro každou kombinaci teplota/druh korekce, tudíž hodnoty délkových změn nemají stejnou váhu jako v I. etapě a také s nimi nemohou být korektně porovnávány. Všeobecně se ovšem pigment opět projevil jako ostřívo a s rostoucí dávkou bylo zaznamenáno snižující se smrštění. Korekce jílem GE vykazala naopak zvětšení smrštění a sám jíl GE měl smrštění vůbec nejvyšší.

Délková změna pálením

Po vypálení na různé teploty došlo u všech těles z I. etapy k nepatrnému nárůstu délky (do 0,7 %) vůči stavu po vysušení. U všech těles měl nárůst délky průměrně stoupající tendenci vzhledem ke stoupající teplotě výpalu.

Ve II. etapě jsme pozorovali opět mírné změny délky, vzhledem ke stoupající teplotě výpalu, u těles s přidavkem pigmentu. Tělesa obsahující jíl Pelejovice také vykazovala nárůst délky s klesajícím trendem vzhledem k rostoucí teplotě. Korekce jílem GE měla však s rostoucí teplotou za následek smrštění a samotný jíl GE měl při smrštění trend nejstrmější s rozdílem 4,7 % mezi teplotami 770 a 900 °C.

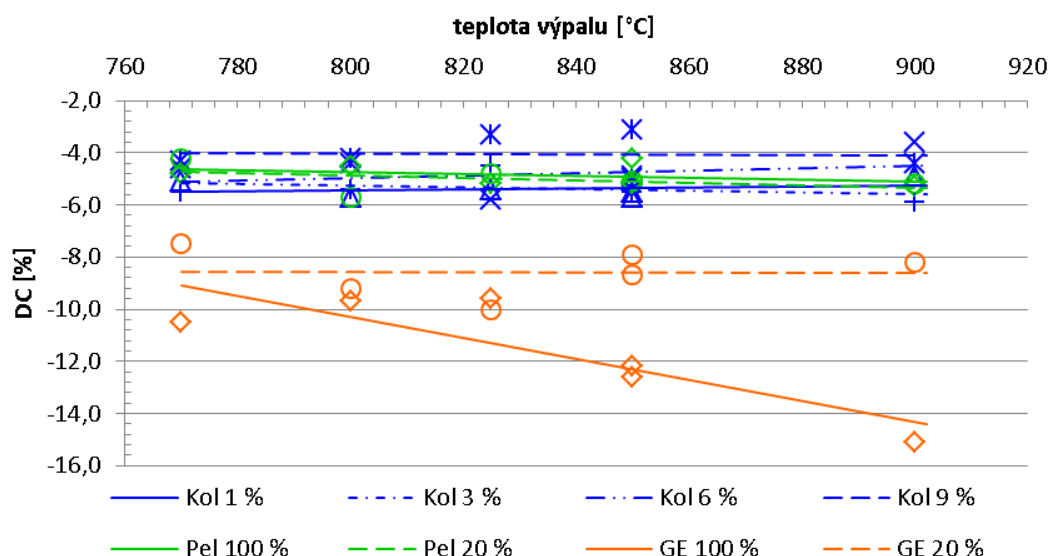
Délková změna celková



Graf 2: I. etapa – vliv množství a druhu pigmentu a teploty výpalu na celkovou délkovou změnu těles

Celková změna délky těles byla v I. etapě nejnižší při přidavku pigmentu Koltex v dávce 1 % na hm. s., a to při všech teplotách výpalu. Tělesa bez přidavku pigmentu vykazovala průměrně nejvyšší smrštění, avšak rozsah mezi celkovými smrštěními při jednotlivých vypalovacích teplotách mají nejnižší, pouhých 0,2 %.

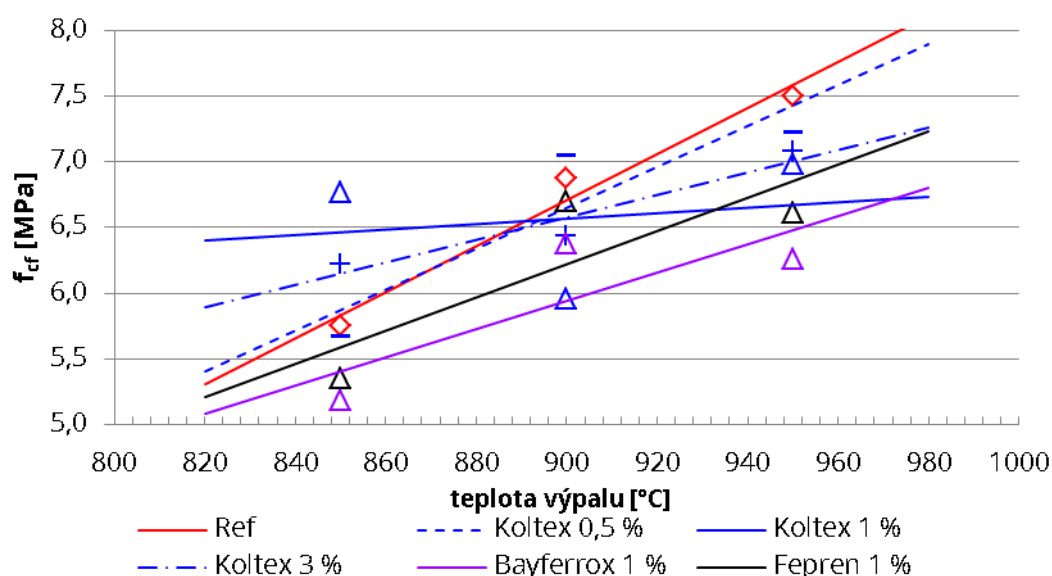
Můžeme konstatovat, že přidavek pigmentu v námi zvoleném rozsahu jak dávky, tak teplot výpalu, sníží celkové smrštění keramického střepu oproti referenčnímu střepu. V případě, že bychom požadovali do výroby co nejnižší délkové změny výrobků, potažmo jejich smrštění, pigment Koltex v množství 1 % na hm. s. se jeví jako nejvíce vyhovující z námi zkoušených pigmentů pro zvolený rozsah teplot.



Graf 3: II. etapa – vliv množství pigmentu či korekčního jílu a teploty výpalu na celkovou délkovou změnu těles

II. etapa potvrdila konstatování z I. etapy, že přidavek pigmentu Koltex zajistil ve střepu minimální smrštění (nejnižší v dávce 9 % z hm. s.) oproti ostatním korekcím. Korekce jílem Pelejevica se však také ukázala jako účinné ostřivo a měla za následek hned druhé nejnižší smrštění. Stejně jako v případě korekce pigmentem Koltex měla tělesa s korekcí jílem Pelejevica konstantní délkové změny za všech teplot výpalu. Korekce jílem GE měla z korekčních surovin nejvyšší smrštění a byla také poměrně konstantní v průřezu teplot. Samotný jíl GE dosahoval nejvyššího smrštění, které bylo navíc s rostoucí teplotou rostoucí.

• Pevnost v tahu za ohybu



Graf 4: I. etapa – Vliv množství a druhu pigmentu a teploty výpalu na pevnost těles v tahu za ohybu

Pevnost v tahu za ohybu byla stanovována pouze u těles z I. etapy, a to pomocí Michaelisova přístroje s roztečí podpěrných břitů 75 mm a poměrem 1:50. U všech těles se, spolu se vzrůstající teplotou výpalu, průměrně zvyšovala i pevnost v tahu za ohybu. Nejnížší pevnosti měla, téměř u všech teplot výpalu, tělesa s přídavkem 1 % pigmentu Bayferrox. Průměrně nejvyšších pevností dosáhla tělesa bez přídavku pigmentu, zejména za vyšších teplot.

Můžeme tedy usuzovat, že přídavek pigmentu má negativní vliv na pevnost keramického střepu v tahu. Nejvyšších pevností při teplotě 950 °C dosáhl z použitých pigmentů přídavek pigmentu Koltex, ve všech zvolených koncentracích. Nejvyšších hodnot pevnosti bylo dosaženo při nejnižší dávce, 0,5 % na hm. s., což odpovídá úsudku výše, avšak překvapivě dávka 3 % na hm. s. měla vyšší pevnosti, než dávka pouze 1 %.

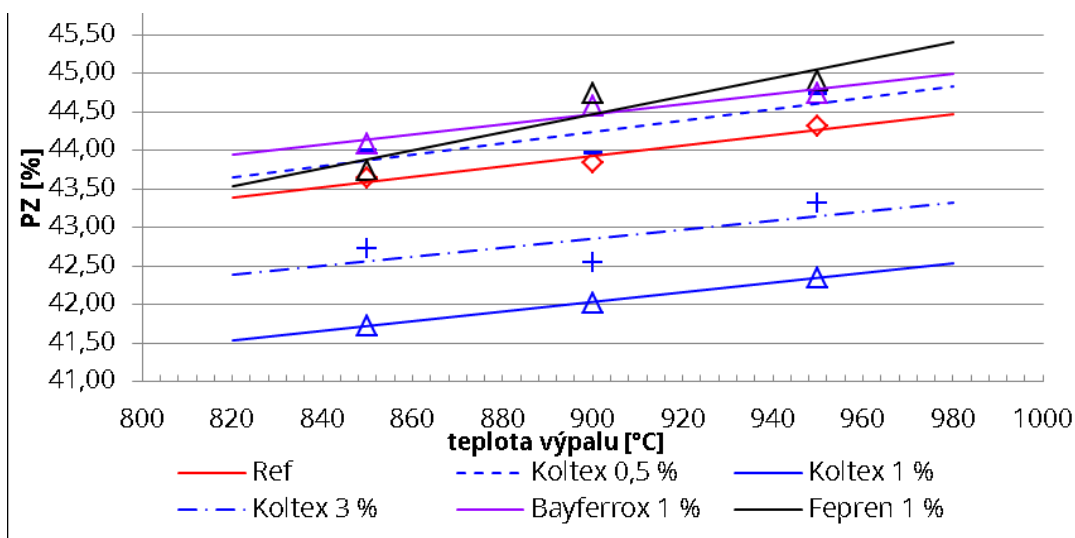
- **Stanovení nasákavosti, zdánlivé pórovitosti, a objemové hmotnosti pomocí vakuové metody a hydrostatického vážení**

Nasákavost

Nejnižší nasákavost, stanovená pomocí hydrostatického vážení těles nasáklých v exikátoru vakuovou metodou, byla v I. etapě zjištěna u těles s přídavkem pigmentu Koltex v množství 1 % na hm. s., a to při všech teplotách výpalu. Druhých nejnižších hodnot nasákavosti bylo dosaženo se stejným pigmentem v dávce 3 % na hm. s. Při teplotách nad 900 °C měla tělesa s přídavkem obou dalších pigmentů, v dávce 1 % na hm. s., nejvyšší nasákavost. Nemůžeme tedy říci, že by přídavek pigmentu zhruba 1 % na hm. s. vždy snížil nasákavost keramického střepu, záleží také na jeho složení. Pigment Koltex jako jediný obsahoval nejen Fe_2O_3 ale i 10 % SiO_2 , což mohlo mít za následek dokonalejší slinutí těles, jelikož křemen ve střepu působí nejen jako ostřívo, ale i jako tavivo.

Ve II. etapě vykazovala tělesa s pigmentem obdobnou nasákavost jako v I. etapě, ovšem v případě II. etapy měla nasákavost nejvyšší. Nižších nasákavostí z těles s korekcí dosahovala tělesa s korekcí jílem, nejméně jílem GE. Nejnižší nasákavosti dosahovala tělesa z jílu. Pelejšovice. Z hlediska snížení nasákavosti je tedy vhodnější použít korekci jílem spíše nežli pigmentem.

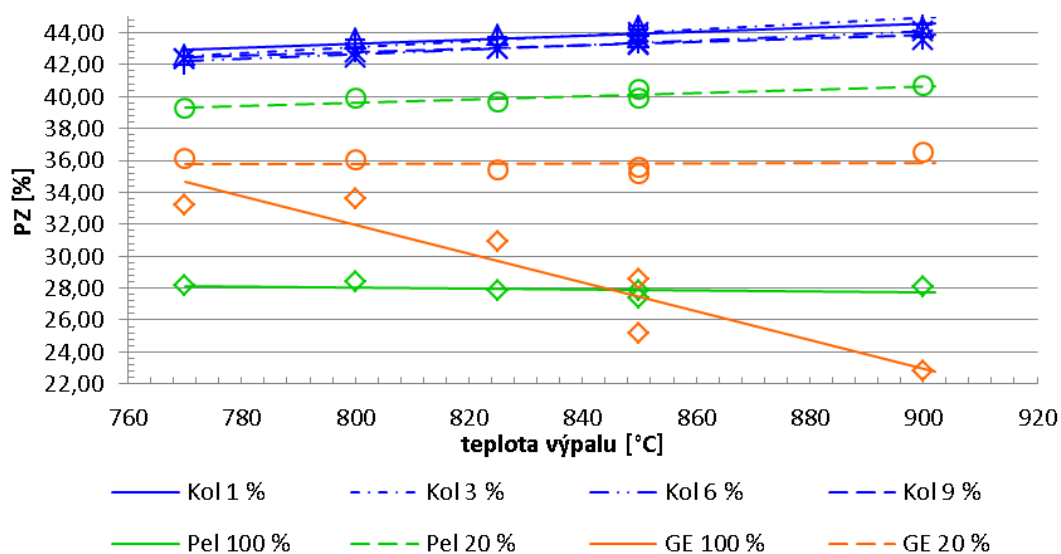
Zdánlivá pórovitost



Graf 5: I. etapa – vliv množství a druhu pigmentu a teploty výpalu na zdánlivou pórovitost keramického střepu

Nejnižších hodnot zdánlivé pórovitosti v I. etapě opět dosahovala tělesa s přídavkem pigmentu Koltex.

Tělesa s přídavkem pigmentu měla opět nejvyšší pórovitost a nejnižších pórovitostí bylo dosaženo korekcí jíly. Oxid železitý, obsažený ve všech zkoušených pigmentech, má za následek snížení teploty slnutí, ovšem při vyšších teplotách může způsobovat nadýmání střepu. Je tedy možné, že i při nižších teplotách, které byly použity ve II. etapě, sice nezpůsobil nadýmání, tedy jeden velký objem plynu uzavřený v nataveném střepu, ale větší množství menších pórů.

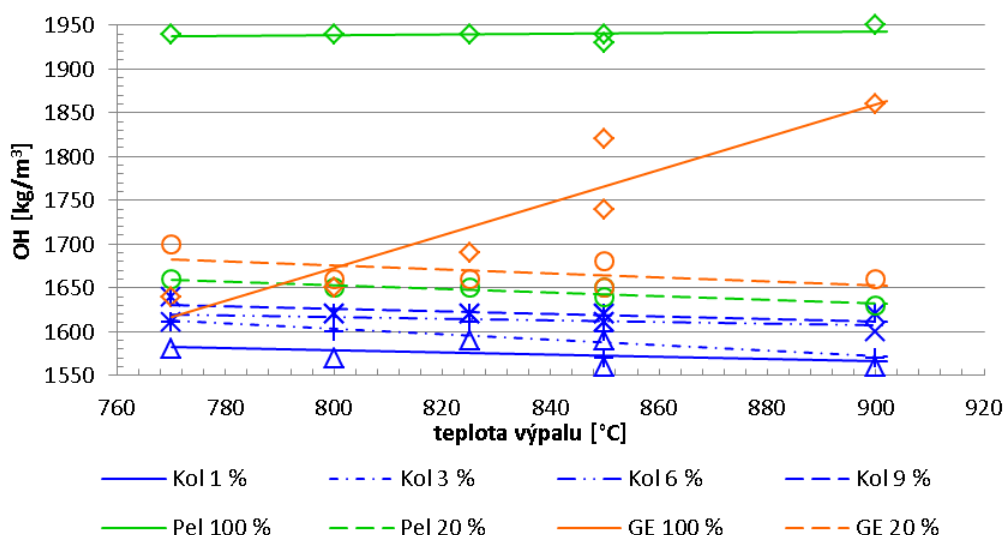


Graf 6: II. etapa – vliv množství pigmentu či korekčního jílu a teploty výpalu na zdánlivou pórovitost keramického střepu

Objemová hmotnost

Nejnižším hodnotám nasákavosti i zdánlivé pórovitosti těles s přidavkem pigmentu Koltex v rámci I. etapy odpovídají i nejvyšší objemové hmotnosti těchto těles při všech teplotách výpalu. Nejnižší objemové hmotnosti, při všech teplotách výpalu, vykazují referenční tělesa bez pigmentu. Stejně tak ve II. etapě mají tělesa s korekcí jíly, díky jejich nejnižším pórovitostem a nasákavostem, nejvyšší objemové hmotnosti.

Z těchto výsledků můžeme usoudit, že přidavek pigmentu většinou zvýší objemovou hmotnost keramického střepu, která navíc, dle II. etapy, roste s rostoucí dávkou. Ještě vyšších objemových hmotností však dosáhneme korekcí jíly GE nebo Pelejovice.



Graf 7: II. etapa – vliv množství pigmentu či korekčního jílu a teploty výpalu na objemovou hmotnost keramického střepu

3.6 Posouzení barevnosti

I. etapa

Před výpalem a po výpalu byla také sledována změna barevnosti mezi stavy výsušek – výpalek a také barevná odlišnost od referenčních těles bez pigmentu.

Po vytvoření zkušebních těles nebyla při nejnižší dávce (0,5 % na hm. s. pigmentu Koltex) ještě příliš patrná barevná změna oproti těstu bez příměsi. Při dalších dávkách téhož pigmentu (1 % a 3 % na hm. s.) však již změna barevnosti patrná byla a se zvyšující se dávkou se intenzita probarvení zvyšovala.

Další dva pigmenty (Fepren TP303GA a Bayferrox 130), použité pouze v dávce 1 % na hm. s., vykazovaly poměrně vyšší probarvení, obdobné pro pigment Koltex až při dávce 3 %. Před výpalem byl tedy patrný rozdíl v probarvení těles jak z hlediska dávky, tak z hlediska výrobce.



Obr. 8: souhrnné vizuální porovnání barevnosti všech výsušků z I. etapy

Po výpalu na různé teploty se však poměrně viditelný rozdíl v barevnostech těles ztratil, nebo byl vůči původní barevné rozlišitelnosti poměrně zanedbatelný.



Obr. 9: Souhrnné vizuální porovnání barevnosti těles z I. etapy po vypálení

Na některých tělesech jsme mohli pozorovat rozdílné zabarvení různých částí povrchu, část byla zabarvena do sytější oranžové, část do oranžovo-žluté.

Tato „dvoubarevnost“ se však nevyskytovala na všech tělesech stejné vypalovací teploty či při stejné dávce jednoho pigmentu. Příčinou této dvoubarevnosti zřejmě bylo nestejně prostředí v okolí těles při výpalu, pokud byla tělesa například umístěna příliš blízko sebe.

Skutečnost, že rozdíly v probarvení jednotlivých skupin těles se po výpalu staly minimálními a tělesa bez přídavku pigmentu mají tedy barevnost téměř shodnou s tělesy, která měla po vysušení zřetelně tmavší odstín, je poměrně překvapivá. U těles s přídavkem pigmentu Fepren TP303GA jsme toto mohli předpokládat, jelikož výrobce v technickém listu tohoto pigmentu uvádí, že je teplotně stálý až do 800 °C, naše tělesa však prošla teplotami vyššími. Tento pigment se tedy jeví z hlediska teplotní stability jako málo vhodný pro cihlářskou výrobu, s jistotou pokud se jedná o dávku 1 % pigmentu na hm. s. V případě dalších dvou pigmentů, Koltex a Bayferrox 130, výrobce tepelnou stabilitu v technickém listě neuvádí a nepodařilo se ji nalézt ani na internetových stránkách, takovýto výsledek jsme tedy nemohli předpokládat.

II. etapa

Pro ověření zřejmě nejvýhodnějších výsledků fyzikálně-mechanických vlastností z I. etapy u těles s pigmentem Koltex jsme nejdříve vytvořili sadu těles s přídavkem tohoto pigmentu, který sice neměl po vytvoření tak výraznou barvicí sílu jako další dva pigmenty, ovšem po výpalu, jak je patrné výše, se barevnost sjednotila. Byla tedy vytvořena sada těles se stejnými dávkami pigmentu jako v I. etapě (1 a 3 %), která však byla vypálena na rozdílný rozsah teplot (viz 3.3 Metodika).

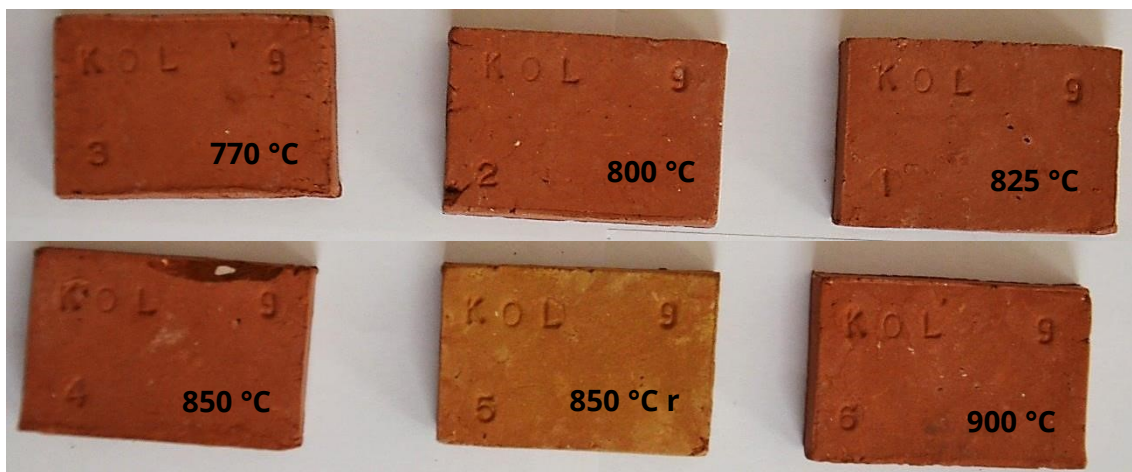
Zmenšená tělesa měla v porovnání se zlomky z I. etapy mírně tmavší barvu. Pouze tělesa vypálená na teplotu 850 °C při redukční atmosféře vykazují stejnou dvoubarevnost jako některé zlomky z I. etapy. Tento výsledek podporuje teorii o příčině v nestejném prostředí, nebo spíše v nedostatku kyslíku kolem některých částí těles při výpalu. Navíc tmavší odstín těles z II. etapy se shoduje s tmavšími částmi dvoubarevných těles z obou etap a stejně tak světlejší odstín většiny těles z I. etapy se shoduje se světlejšími částmi dvoubarevných těles z obou etap. Z toho usuzujeme, že na barevnost střepu má značný vliv také délka výpalu, jelikož při stejné dávce pigmentu a stejném prostředí výpalu dosáhla tělesa při kratší izotermické výdrži, při všech teplotách výpalu, tmavšího zbarvení.



Obr. 10: Porovnání barevnosti těles z I. a II. etapy vypálených při 850 °C (prostřední řada – výpal při redukčním prostředí); levý sloupec – dávka 1 %, pravý sloupec – dávka 3 %

Jelikož probarvení stále nebylo příliš výrazné, byla v rámci II. etapy vytvořena tělesa s vyššími dávkami téhož pigmentu (Koltex v dávkách 6 a 9 % z hm. s.).

Po přidání vyšších dávek pigmentu bylo již dosaženo poměrně vyššího probarvení do tmavě oranžové. Rozdíl mezi dávkami opět nebyl příliš patrný, z ekonomického hlediska tedy pro probarvení stačí dávka 6 %. Přílišný rozdíl nebyl z hlediska barevnosti ani v teplotě výpalu, kromě tělesa vypáleného při redukční atmosféře.

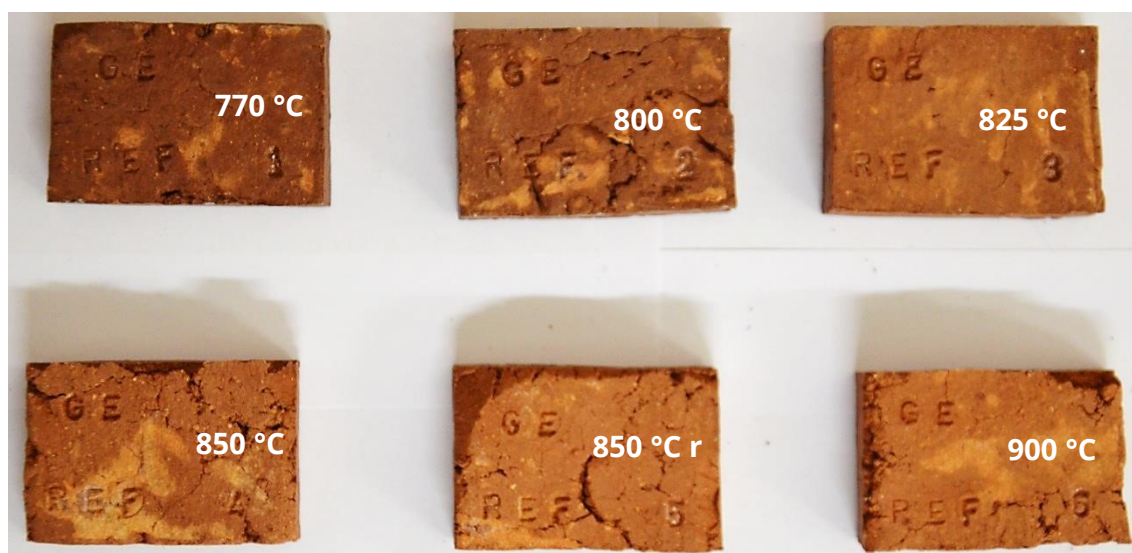


Obr. 11: Porovnání barevnosti zmenšených těles s přidavkem pigmentu Koltex v dávce 9 % z hm. s.

Následně byla vytvořena tělesa z korekčního jílu Pelejovice a také tělesa s 20% přidavkem této korekce k zemině Novosedly.

Na tělesech vytvořených pouze korekčním jílem Pelejovice opět nebyl patrný rozdíl z hlediska barevnosti s měnící se teplotou výpalu a tentokrát ani při výpalu v redukčním prostředí. Barevnost tohoto jílu byla sytější oranžová než v případě zeminy z Novosedel (viz Obr. 13). Při korekci 20 % jílu Pelejovice byl již zaznamenán barevný rozdíl mezi tělesy vypálenými v oxidační a tělesem vypáleným v redukční atmosféře, které bylo opět světlejší.

Nakonec byla vytvořena tělesa z korekčního jílu GE a tělesa s 20% přídavkem této korekce. Na tělesech vytvořených pouze korekčním jílem GE byly patrné praskliny, které většinou vznikly již při sušení. Příčinou byla potřeba velkého množství rozdělovací vody, jelikož jíl je složen hlavně z montmorillonitu, jak je uvedeno v kapitole 3.2 Vstupní suroviny. Bylo pozorováno, že barva těles tmavne s klesající teplotou výpalu. Nebyl zaznamenán barevný rozdíl mezi oxidačním a redukčním výpalem.



Obr. 12: Porovnání barevnosti zmenšených těles z korekčního jílu GE

Při korekci 20 % jílu GE byl opět zaznamenán mírný barevný rozdíl mezi tělesy vypálenými v oxidační a tělesem vypáleným v redukční atmosféře, respektive dvoubarevnost tohoto tělesa. (Světlejší skvrny, které se vyskytují na všech tělesech z jílu GE nebo s ním jsou způsobeny zbytky papíru, který byl používán při vytváření zkušebních těles pro jejich snadnější oddělení od formy a který se nepodařilo, díky vysoké vlhkosti těsta, po vytváření zcela odstranit). U těles, ve kterých byl jíl GE použit jako korekce, však již nedocházelo k popraskání a tak výraznému délkovému smrštění jako u těles vytvořených čistě z tohoto jílu. Výjimkou však byl opět výpal v redukční atmosféře, kdy na jedné straně zkušebního tělesa byla zaznamenána kovově šedá barva střepu způsobená redukcí Fe_2O_3 na Fe_3O_4 (viz příloha 22).



Obr. 13: Souhrnné vizuální porovnání barevnosti zkušebních těles; poslední dvě řady – zlomky z I. etapy; výpaly pouze při 850 °C (u každé dvojice vlevo) a 900 °C (u každé dvojice vpravo)

Ze souhrnného vizuálního porovnání barevnosti zkušebních těles je patrné, že nejtmavšího probarvení bylo dosaženo přidavkem pigmentu Koltex v dávce 9 % respektive i 6 % z hm. s. při výpalu v oxidační atmosféře. Uspokojivých výsledků z hlediska probarvení bylo dosaženo také korekcí dalšími jíly, opět při výpalu s přebytkem kyslíku.

4 Závěr

Jako způsob probarvení cihlářského střepu byl navrhnut přidavek červeně zbarvujících pigmentů, složených většinou téměř zcela z oxidů železa, konkrétně z oxidu železitého. Jako další barevná korekce byly zvoleny korekční jíly.

Pigmenty Fepren TP303GA a Bayferrox 130 obsahují více než 90 % Fe_2O_3 , jsou mineralogicky složeny téměř výlučně z hematitu, rozdílem mezi těmito pigmenty byla hlavně velikost zrn, Fepren byl jemněji mletý. Pigment od firmy Koltex obsahuje kromě Fe_2O_3 také 10,10 % SiO_2 . Mineralogicky je složen převážně z hematitu s nízkým obsahem křemene a má ze všech použitých pigmentů nejmenší velikost zrn. Jíl Pelejovice je mineralogicky složen z illitu, ortoklasu a křemene. Jíl GE je tvořen především montmorillonitem, ilitem, kaolinitem a také muskovitem a křemenem.

Na výsledné fyzikálně-mechanické vlastnosti měl v I. etapě většinou nepříznivější vliv přidavek pigmentu Koltex v dávce pouze 1 %. Tělesa měla nejnižší délkové změny při všech teplotách výpalu, velmi dobré pevnosti v tahu za ohybu, nejnižší nasákavost, zdánlivou pórovitost a nejvyšší objemové hmotnosti. Tyto výsledky přisuzujeme tomu, že jako jediný pigment obsahoval také oxid křemičitý, který působil ve střepu jako ostřívo a tavivo. Zvláštní ovšem zůstává fakt, že při zvýšení dávky pigmentu na 3 % z hm. s. nepokračovalo zlepšení těchto vlastností, ale naopak se například celkové smrštění či nasákavost zvýšily a objemová hmotnost snížila (oproti dávce 1 %).

Ve II. etapě měly na fyzikálně-mechanické vlastnosti pozitivnější vliv korekce jílem, zejména jílem Pelejovice. Tělesa s korekcí 20 % tohoto jílu dosahovala srovnatelně nízkého smrštění jako při přidavku pigmentem. V porovnání s korekcí jílem GE měla tělesa s jílem Pelejovice mírně vyšší pórovitost, a s tím související nasákavost, ovšem tím pádem měla také nižší objemovou hmotnost.

Poměrně důležitou vlastností je také pevnost v tahu za ohybu, kterou ovšem ve II. etapě, díky zmenšení vzorků kvůli časové náročnosti, nebylo možné stanovit. Pro plnohodnotné posouzení vlivu jednotlivých korekčních surovin na důležité fyzikálně-mechanické vlastnosti by tedy bylo třeba vytvořit po třech zkušebních tělesech klasických rozměrů alespoň s korekcemi, které dosud vykazovaly nejlepší výsledky. Pro cihlářský průmysl je také důležitá například hodnota prostupu tepla cihelnou tvarovkou, pro posouzení pro skutečnou výrobu by proto bylo vhodné vytvořit celé tvarovky s jednotlivými korekcemi pro stanovení také těchto vlastností.

Hlavním cílem bakalářské práce však bylo probarvit výsledný střep a porovnat vliv jednotlivých korekcí, jejich dávky a teploty výpalu na výslednou intenzitu probarvení v porovnání s referenčními vzorky. Jak je možné vidět na fotografiích výše, po výpalu všech vzorků v I. etapě jsme pozorovali, až na dvoubarevnost některých těles, prakticky shodnou barevnost všech zkušebních těles, ať už referenčních či s přídavkem pigmentu, ačkoli před výpalem bylo možné probarvení poměrně snadno sledovat.

Jedním z možných vysvětlení je vyhoření poměrně malého množství pigmentu při výpalu nad 850 °C, vzhledem k velmi malé průměrné velikosti částic. Další vysvětlením je příliš nízká dávka pigmentu na probarvení keramického střepu v celém jeho objemu a v takové intenzitě, aby bylo pouhým okem patrné.

Toto vysvětlení se zdá být díky výsledkům získaným ve II. etapě velmi pravděpodobné. Při zvýšení dávky pigmentu Koltex na 9 %, respektive i 6 % z hm. s. a při výpalu v oxidační atmosféře bylo dosaženo nejtmašího probarvení ze všech zkoumaných variant. Uspokojivých výsledků z hlediska probarvení bylo dosaženo také korekcí dalšími jíly, opět při výpalu s přebytkem kyslíku.

Přídavek pigmentu byl však zpočátku volen s předpokladem nižšího dávkování díky očekávané vyšší intenzitě probarvení. Pro posouzení nejvýhodnějšího způsobu probarvení by bylo nutné provést komplexní ekonomické zhodnocení, ve kterém by bylo třeba zohlednit nejen velikost dávky a cenu různých korekčních surovin, ale také například jejich dopravu, způsob skladování a zapracování do zeminy z hliniště závodu Novosedly a s tím spojený například větší přídavek vlhkosti v případě korekce jílem GE.

5 Seznam použitých zdrojů

- [1] SOKOLÁŘ, R. *Keramika*. 3. vyd. Brno: Nakladatelství VUT Brno, 1992. ISBN 80-214-0332-2.
- [2] SOKOLÁŘ, R. *Speciální keramika: /Modul BJ14-M01*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta stavební, 2006.
- [3] SOKOLÁŘ, R. *Perspektivy využití odpadních látek při výrobě pálené střešní krytiny*. Recycling 2006. 1. Brno: VUT Brno, 2006. s. 40-46. ISBN: 80-214-3142- 3.
- [4] KRATOCHVÍLOVÁ, D. *Ověření trvanlivosti betonů proti CHRL s barevnými pigmenty*. Brno, 2016. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně (VUT). Vedoucí práce Prof. Ing. Rudolf Hela, CSc.
- [5] Jirásek, J., Vavro, M.: *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008, ISBN 978-80-248-1378-3; Dostupné z :
<http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pigmenty_barviva.html>
- [6] PYTLÍK, P. *Cihlářství*. 1. vyd. Brno: CERM, 1995. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-0612-7.
- [7] <<http://www.bramac.cz/uploads/assets/a4-brozura-keramika-bramac-3x1x2017-1.pdf>>
- [8] BITTNER, J. *Protetická technologie*, publikace a rukopisy 1969 – 2007, Praha, Martin, Hradec Králové, dostupné z: <<http://ptc.zshk.cz/vyuka/slozeni-a-vyroba.aspx>>
- [9] HLOŽÁNEK, R. *TECHNOLOGICKÉ DISCIPLÍNY: Materiály technologie skla a Technická dokumentace materiálů*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, dostupné z:
<<http://docplayer.cz/3079008-Technologicke-discipliny-materialy-technologie-skla-a-technicka-dokumentace-materialu.html>>
- [10] CECH, B. *Technika v antice*. Praha: Grada, 2013. ISBN 978-80-247-3786-7.
- [11] HOŠEK, J. a L. LOSOS. *Historické omítky: průzkumy, sanace, typologie*. Praha: Grada, 2007. Stavitel. ISBN 978-802-4713-953.]
- [12] SVOBODA, L. *STAVEBNÍ HMOTY* [online]. 3. vydání. Praha: Jaga Group, 2013 [cit. 2017-02-17]. ISBN 978-80-260-4972-2. Dostupné z:
<<http://people.fsv.cvut.cz/~svobodah/sh/>>

- [13] <<https://www.kreidezeit.cz/produkty/prirodni-nastenne-barvy>>
- [14] LAPČÍK, V. *Výrobní a environmentální technologie*. 1. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2009. ISBN 978-80-248-1960-0.
- [15] SOKOLÁŘ, R. *Využití železitých konvertorových kalů v cihlářském průmyslu*. Silika, 2002, roč. 12, č. 3- 4, s. 100-106. ISSN: 1213- 3930.
- [16] Minte Zhang, Chen Chen, Linqiang Mao, Qing Wu: *Use of electroplating sludge in production of fired clay bricks: Characterization and environmental risk evaluation*, Construction and Building Materials, Volume 159, 2018, Pages 27-36, ISSN 0950-0618, dostupné z:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817321840>>
- [17] Olga Kizinievič, Ramunė Žurauskienė, Viktor Kizinievič, Rimvydas Žurauskas: *Utilisation of sludge waste from water treatment for ceramic products*, Construction and Building Materials, Volume 41, 2013, Pages 464-473, ISSN 0950-0618, dostupné z:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061812009981>>
- [18] Xiang Zhang, Guojun Ma, Yibiao Jin, Puhong Cheng: *Preparation of ceramic tiles with black pigments using stainless steel plant dust as a raw material*, Ceramics International, Volume 40, Issue 7, Part A, 2014, Pages 9693-9700, ISSN 0272-8842, dostupné z:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884214002491>>
- [19] Vincenzo M. Sglavo, Stefano Maurina, Alexia Conci, Antonio Salviati, Giovanni Carturan, Giorgio Cocco: *Bauxite 'red mud' in the ceramic industry. Part 2: production of clay-based ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, Volume 20, Issue 3, 2000, Pages 245-252, ISSN 0955-2219, dostupné z:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221999001569>>

- [20] Hongtao He, Qinyan Yue, Yuanfeng Qi, Baoyu Gao, Yaqin Zhao, Hui Yu, Jinze Li, Qian Li, Yan Wang: *The effect of incorporation of red mud on the properties of clay ceramic bodies*, Applied Clay Science, Volume 70, 2012, Pages 67-73, ISSN 0169-1317, dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131712002396>>
- [21] Cyril Scribot, Walid Maherzi, Mahfoud Benzerzour, Yannick Mamindy-Pajany, Nor-Edine Abriak: *A laboratory-scale experimental investigation on the reuse of a modified red mud in ceramic materials production*, Construction and Building Materials, Volume 163, 2018, Pages 21-31, ISSN 0950-0618, dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817324972>>
- [22] Songhui Liu, Xuemao Guan, Saisai Zhang, Zhenzhen Dou, Chunhua Feng, Haibo Zhang, Shuqiong Luo: *Sintered bayer red mud based ceramic bricks: Microstructure evolution and alkalis immobilization mechanism*, Ceramics International, Volume 43, Issue 15, 2017, Pages 13004-13008, ISSN 0272-8842, dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217314682>>
- [23] <<http://mineraly.sci.muni.cz/fylosilikaty/glaukonit.html>>
- [24] V. Valanciene, R. Siauciunas, J. Baltusnikaite: *The influence of mineralogical composition on the colour of clay body*, Journal of the European Ceramic Society, Volume 30, Issue 7, 2010, Pages 1609-1617, ISSN 0955-2219, dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221910000312>>
- [25] KERŠNER, Š. *Možnosti zvýšení mrazuvzdornosti cihlářského střepu*. Brno, 2014. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně (VUT), Vedoucí práce doc. Ing. Radomír Sokolář, Ph.D. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=79803>
- [26] HANYKÝŘ, V. a J. KUTZENDÖRFER. *Technologie keramiky*. Praha: Silikátový svaz, 2008. ISBN 978-80-86821-48-1.

6 Seznam použitých zkratek a symbolů

Seznam jednotek:

mm	milimetr
μm	mikrometr
mg/l	miligram na litr
kg/m^3	kilogram na metr krychlový
g/cm^3	gram na centimetr krychlový
m^2/kg	metr čtvereční na kilogram
m^2/g	metr čtvereční na gram
Kč/kg	koruna česká za kilogram
%	procento
$^{\circ}\text{C}$	stupeň Celsia
h	hodina
min	minuta

Jiné zkratky:

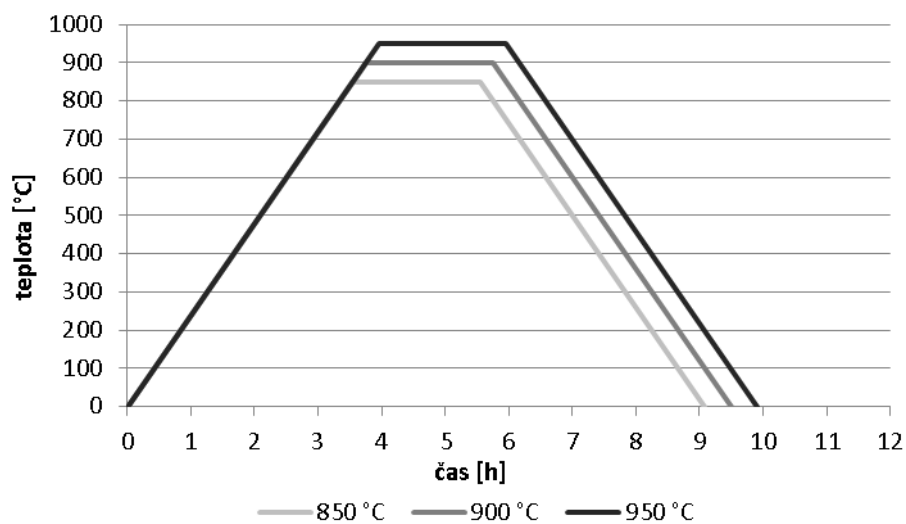
MRM	modifikovaný červený kal (modified red mud)
DTA	diferenční termická analýza
RTG	rentgenová strukturní či difrakční analýza
hm. s.	hmotnost sušiny

7 Seznam příloh

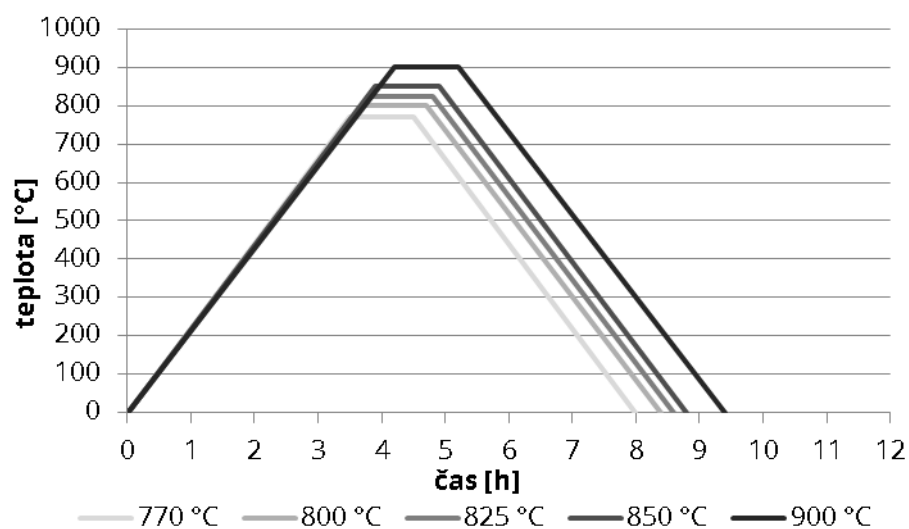
Příloha 1: křivky výpalu I. etapy na teploty 850 °C, 900 °C a 950 °C; nárůst 4 °C/min; výdrž na maximální teplotě 2 hodiny	55
Příloha 2: křivky výpalu II. etapy na teploty 770 °C, 800 °C, 825 °C, 850 °C a 900 °C; nárůst cca 3,6 °C/min; výdrž na maximální teplotě 1 hodinu	55
Příloha 3: DTA pigmentu Bayferrox 130.....	56
Příloha 4: DTA pigmentu Fepren TP303GA.....	56
Příloha 5: DTA pigmentu Koltex.....	57
Příloha 6: I. etapa – vliv množství a druhu pigmentu na délkovou změnu těles sušením	57
Příloha 7: I. etapa – vliv množství a druhu pigmentu a teploty výpalu na délkovou změnu těles pálením	58
Příloha 8: II. etapa – vliv množství pigmentu či korekčního jílu a teploty výpalu na délkovou změnu těles pálením.....	58
Příloha 9: I. etapa – vliv množství a druhu pigmentu a teploty výpalu na nasákavost keramického střepu.....	59
Příloha 10: II. etapa – vliv množství pigmentu či korekčního jílu a teploty výpalu na nasákavost keramického střepu.....	59
Příloha 11: I. etapa – vliv množství a druhu pigmentu a teploty výpalu na objemovou hmotnost keramického střepu	60
Příloha 12: Vizuální porovnání barevnosti těles z I. etapy bez přídavku pigmentu a s přídavkem pigmentu Koltex v dávce 0,5 % na hm. s.	60
Příloha 13: Vizuální porovnání barevnosti těles z I. etapy bez přídavku pigmentu a s přídavkem pigmentu Koltex v dávce 0,5 %, 1 % a 3 % na hm. s.....	60
Příloha 14: Vizuální porovnání barevnosti těles všech tří použitých pigmentů z I. etapy ve stejné dávce, 1 % na hm. s.....	60
Příloha 15: Vizuální porovnání barevnosti těles všech tří pigmentů z I. etapy ; srovnatelný stupeň probarvení, rozdílná dávka (3 % na hm. s. pigmentu Koltex, 1 % v případě pigmentů Fepren TP303GA a Bayferrox 130)	61
Příloha 16: Příklad nepravidelného výskytu dvoubarevnosti u těles z I. etapy ; tělesa s přídavkem pigmentu Fepren TP303GA v dávce 1 % na hm. s., vypálené na různé teploty.....	61
Příloha 17: Porovnání barevnosti těles z II. etapy s přídavkem pigmentu Koltex, u každé teploty výpalu vždy – nahoře 1 %, dole 3 % z hm. s.	61
Příloha 18: Porovnání barevnosti těles z II. etapy s korekcí 6 % z hm. s. pigmentu Koltex	62
Příloha 19: Porovnání barevnosti těles z II. etapy z korekčního jílu Pelejovice	62
Příloha 20: Porovnání barevnosti těles z II. etapy s korekcí 20 % jílu Pelejovice ...	62
Příloha 21: Porovnání barevnosti těles z II. etapy s korekcí 20 % jílu GE	63
Příloha 22: Šedý střep u tělesa s 20 % jílu GE vypáleného v redukční atmosféře na 850 °C	63

8 Přílohy

Příloha 1: křivky výpalu **I. etapy** na teploty 850 °C, 900 °C a 950 °C; nárůst 4 °C/min; výdrž na maximální teplotě 2 hodiny



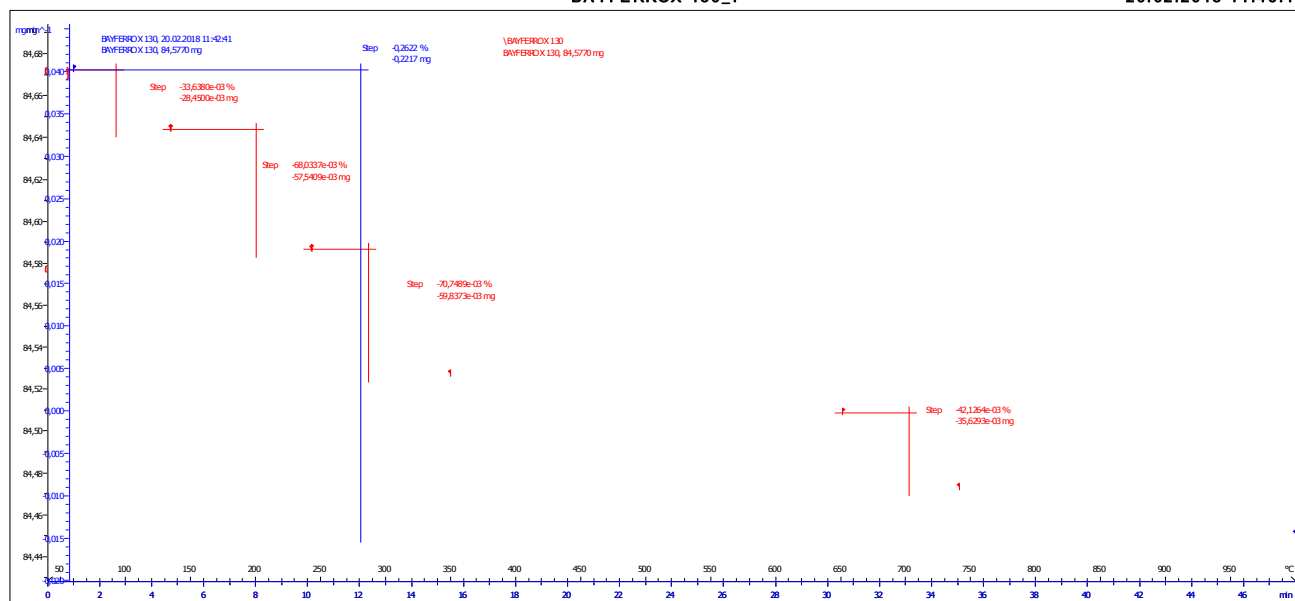
Příloha 2: křivky výpalu **II. etapy** na teploty 770 °C, 800 °C, 825 °C, 850 °C a 900 °C; nárůst cca 3,6 °C/min; výdrž na maximální teplotě 1 hodinu



Příloha 3: DTA pigmentu Bayferrox 130

BAYFERROX 130_F

20.02.2018 11:46:19



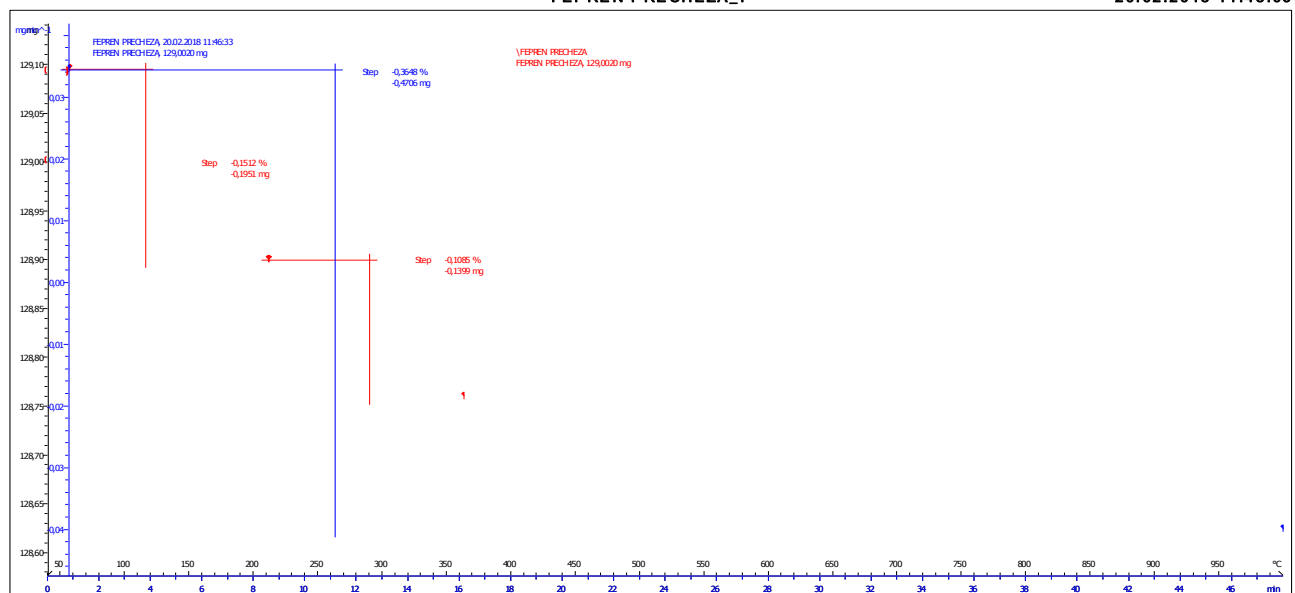
METTLER TOLEDO

STAR® SW 16.00

Příloha 4: DTA pigmentu Fepren TP303GA

FEPREN PRECHEZA_F

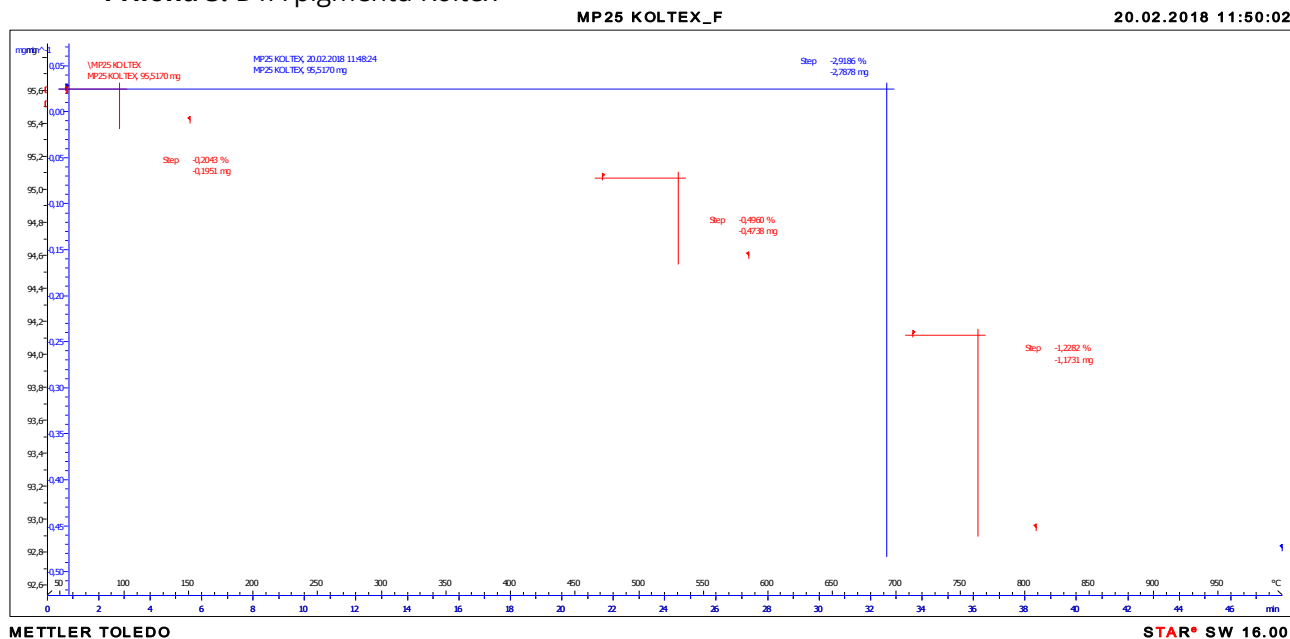
20.02.2018 11:48:09



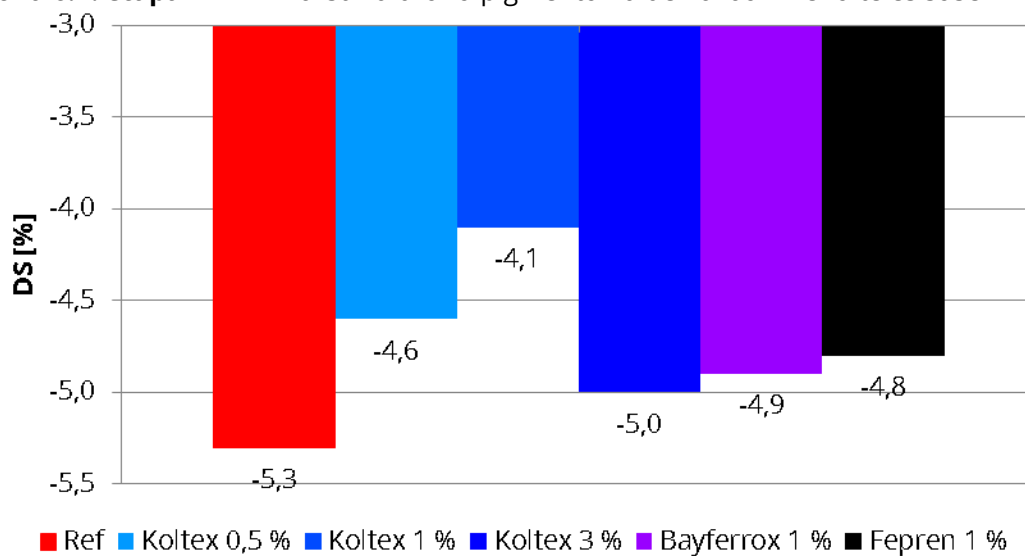
METTLER TOLEDO

STAR® SW 16.00

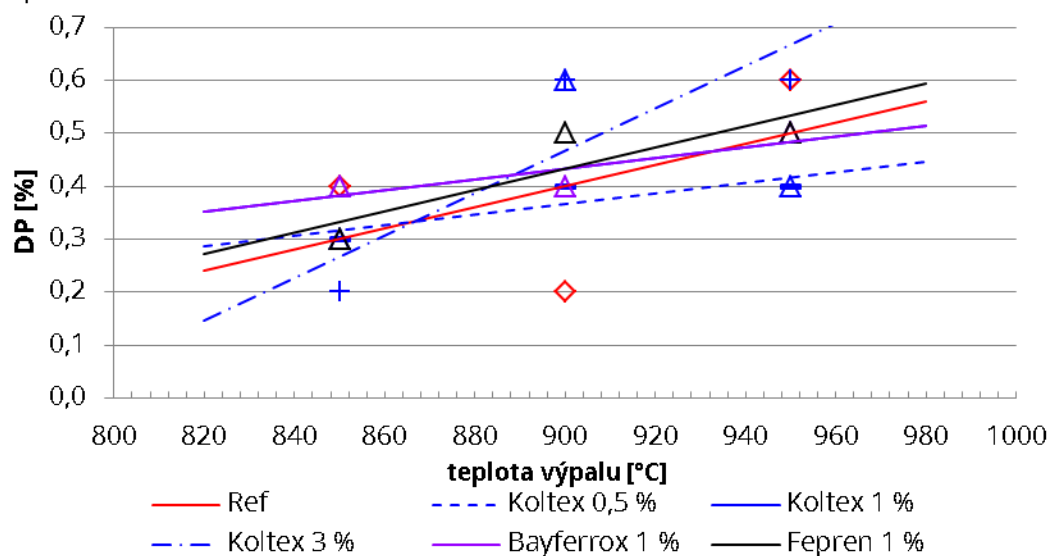
Příloha 5: DTA pigmentu Koltex



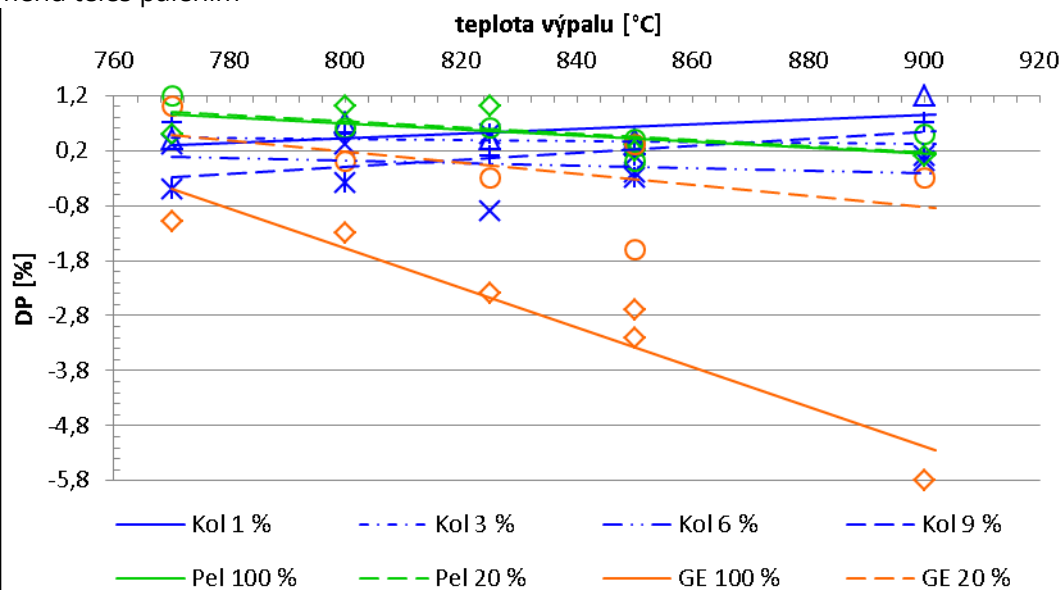
Příloha 6: I. etapa – vliv množství a druhu pigmentu na délkovou změnu těles sušením



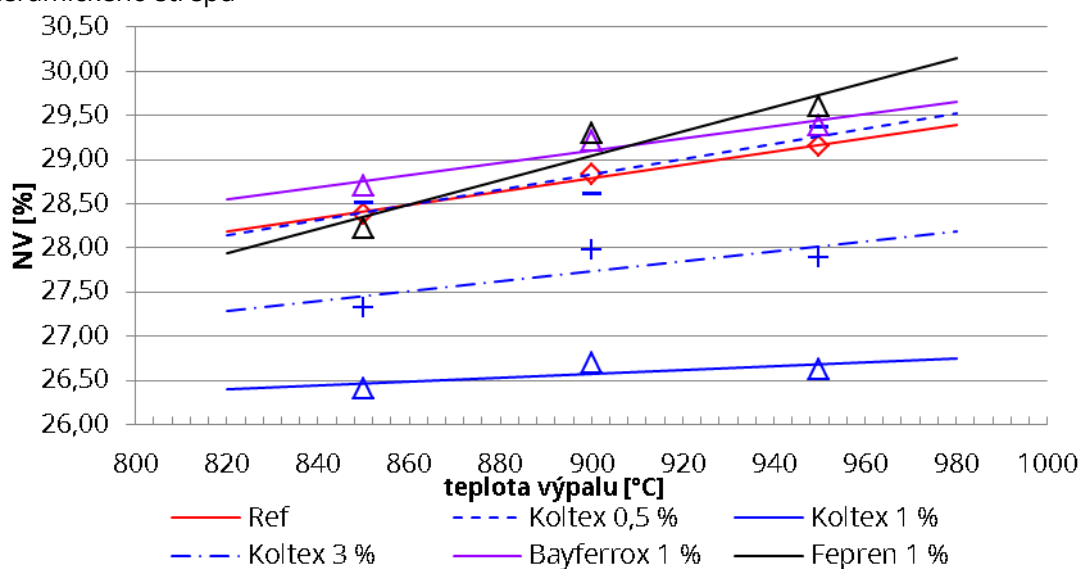
Příloha 7: I. etapa – vliv množství a druhu pigmentu a teploty výpalu na délkovou změnu těles pálením



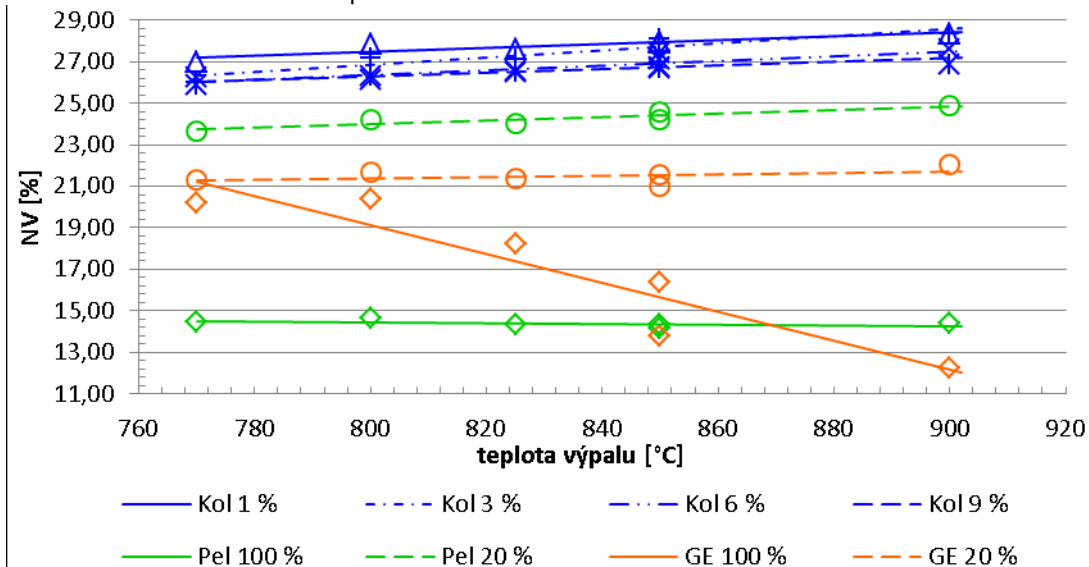
Příloha 8: II. etapa – vliv množství pigmentu či korekčního jílu a teploty výpalu na délkovou změnu těles pálením



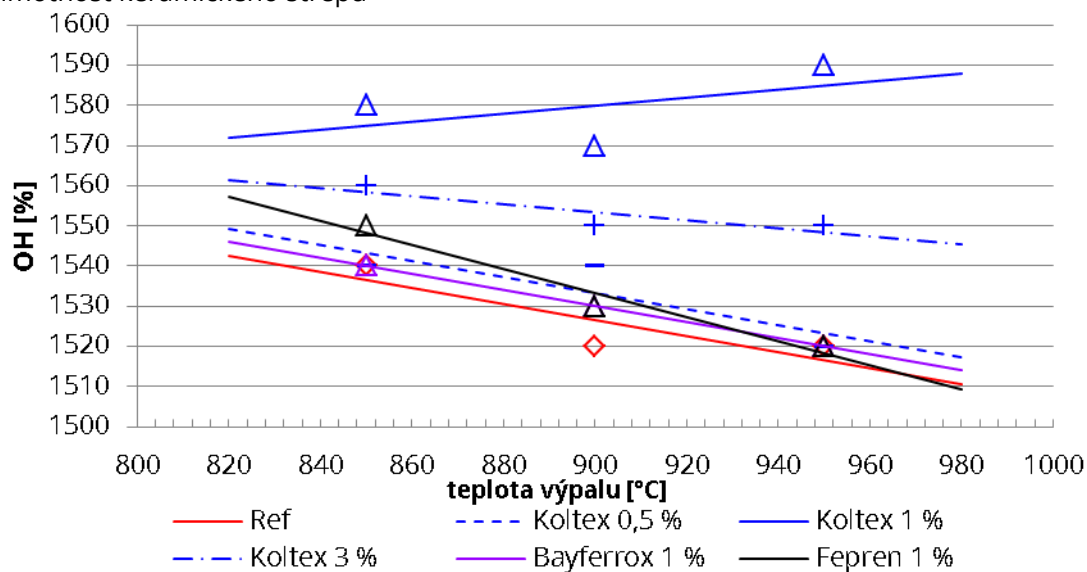
Příloha 9: I. etapa – vliv množství a druhu pigmentu a teploty výpalu na nasákavost keramického střepe



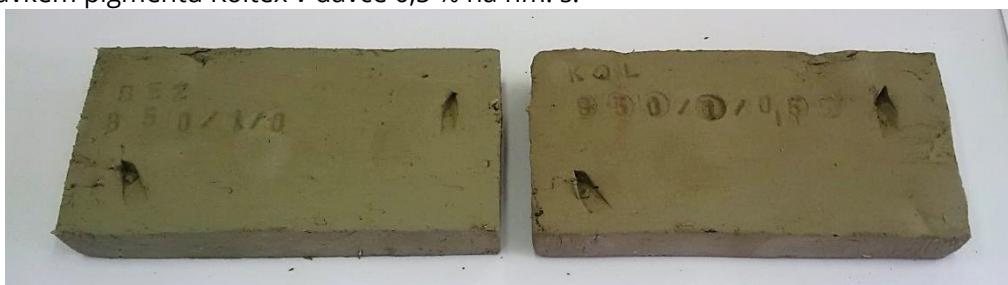
Příloha 10: II. etapa – vliv množství pigmentu či korekčního jílu a teploty výpalu na nasákavost keramického střepe



Příloha 11: I. etapa – vliv množství a druhu pigmentu a teploty výpalu na objemovou hmotnost keramického střepe



Příloha 12: Vizuální porovnání barevnosti těles z I. etapy bez přídavku pigmentu a s přídavkem pigmentu Koltex v dávce 0,5 % na hm. s.



Příloha 13: Vizuální porovnání barevnosti těles z I. etapy bez přídavku pigmentu a s přídavkem pigmentu Koltex v dávce 0,5 %, 1 % a 3 % na hm. s.



Příloha 14: Vizuální porovnání barevnosti těles všech tří použitých pigmentů z I. etapy ve stejné dávce, 1 % na hm. s.



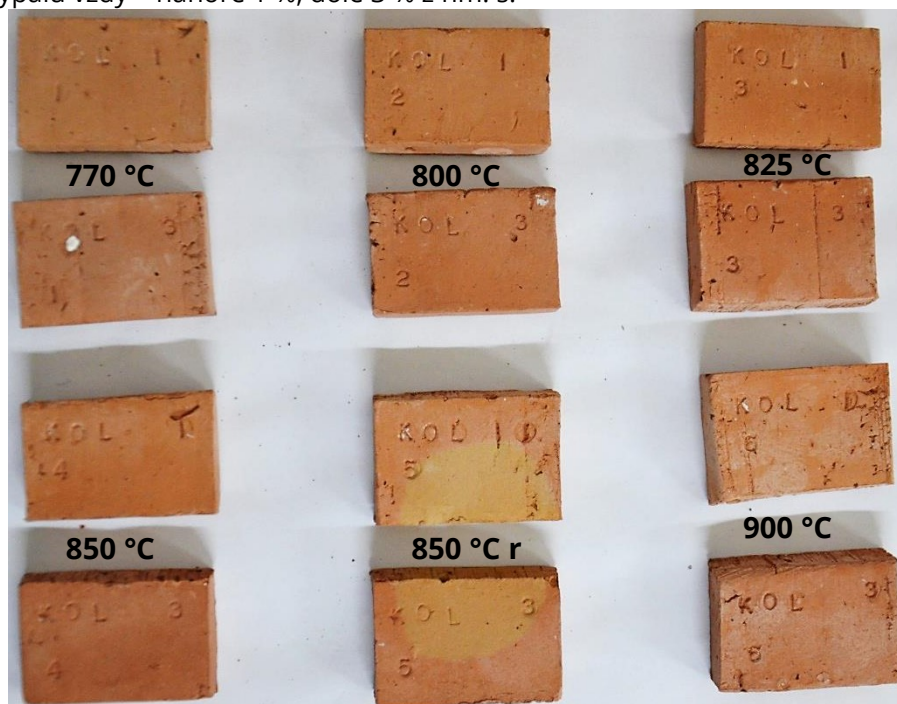
Příloha 15: Vizuální porovnání barevnosti těles všech tří pigmentů z **I. etapy**; srovnatelný stupeň probarvení, rozdílná dávka (3 % na hm. s. pigmentu Koltex, 1 % v případě pigmentů Fepren TP303GA a Bayferrox 130)



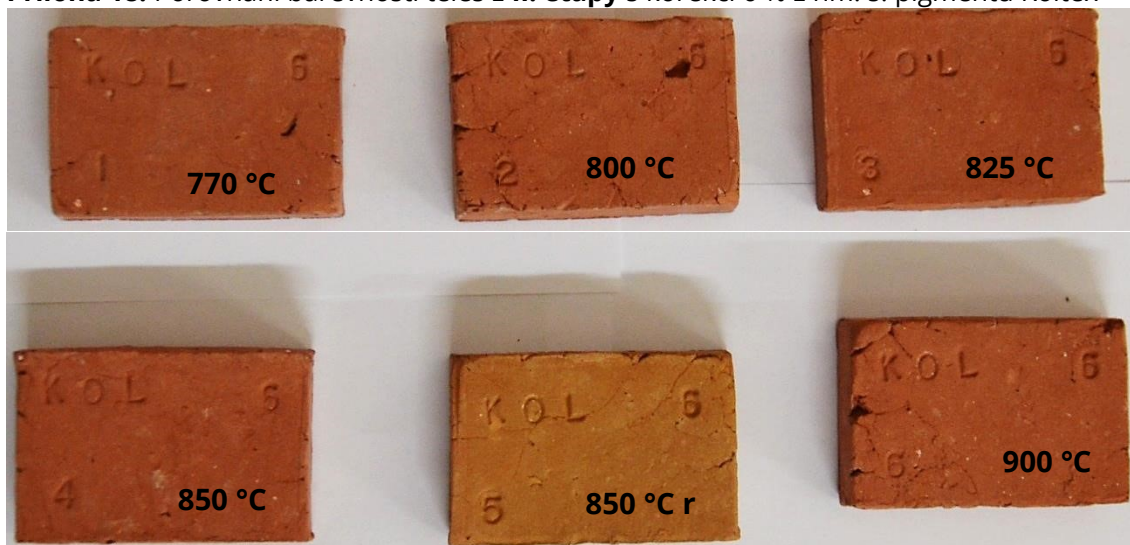
Příloha 16: Příklad nepravidelného výskytu dvoubarevnosti u těles z **I. etapy**; tělesa s přídavkem pigmentu Fepren TP303GA v dávce 1 % na hm. s., vypálené na různé teploty



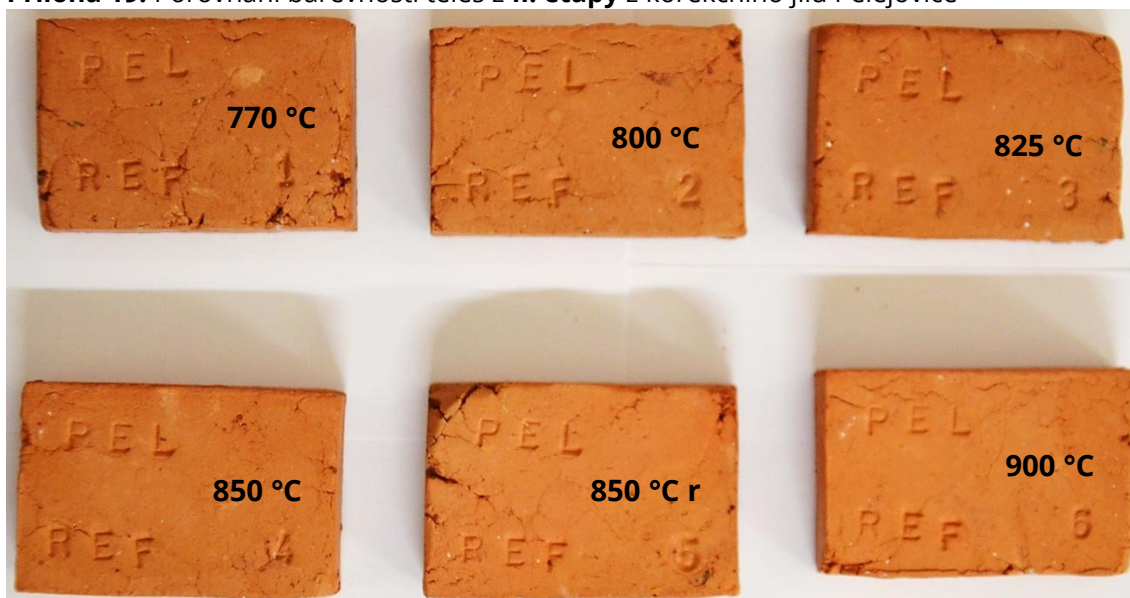
Příloha 17: Porovnání barevnosti těles z **II. etapy** s přídavkem pigmentu Koltex, u každé teploty výpalu vždy – nahoře 1 %, dole 3 % z hm. s.



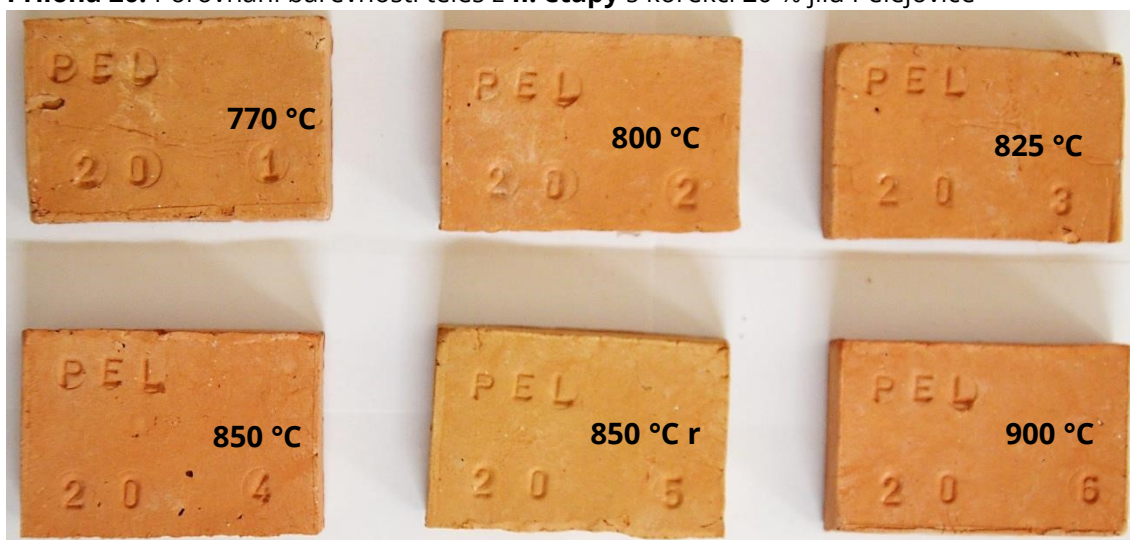
Příloha 18: Porovnání barevnosti těles z **II. etapy** s korekcí 6 % z hm. s. pigmentu Koltex



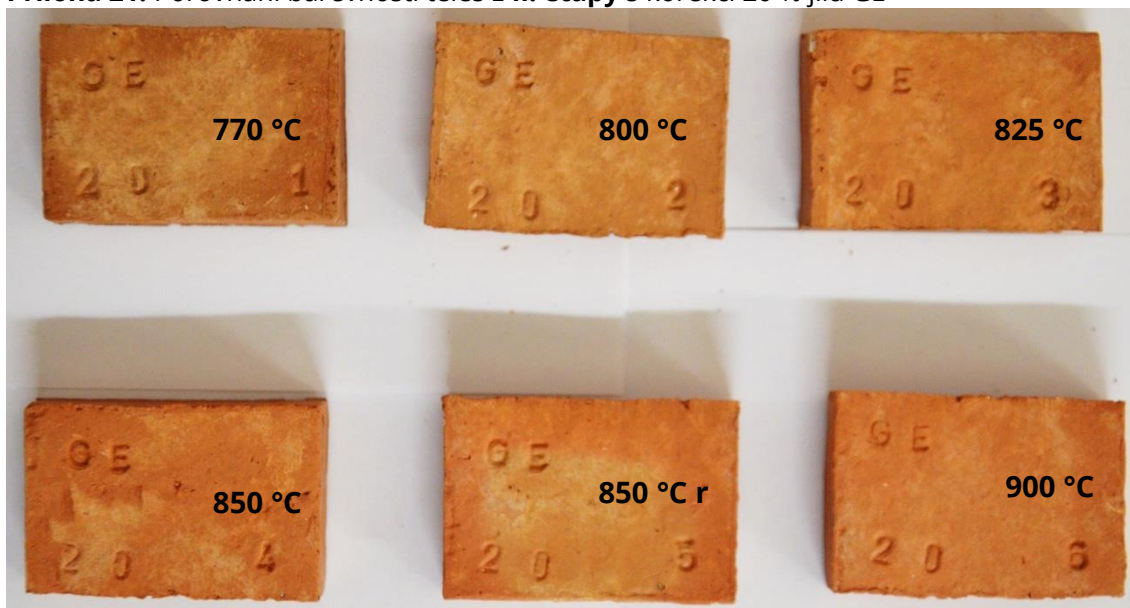
Příloha 19: Porovnání barevnosti těles z **II. etapy** z korekčního jílu Pelejovice



Příloha 20: Porovnání barevnosti těles z **II. etapy** s korekcí 20 % jílu Pelejovice



Příloha 21: Porovnání barevnosti těles z **II. etapy** s korekcí 20 % jílu GE



Příloha 22: Šedý střep u tělesa s 20 % jílu GE vypáleného v redukční atmosféře na 850 °C

