

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A
DÍLCŮ
FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND
COMPONENTS

POSOUZENÍ REOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ POJIVOVÉHO SYSTÉMU KAOLÍN-HLINITANOVÝ CEMENT

DETERMINATION OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF KAOLIN – CALCIUM
ALUMINOUS CEMENT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

STANISLAV ZOGATA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. RADOMÍR SOKOLÁŘ, Ph.D

Brno 2015



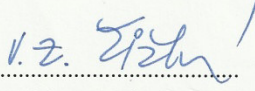
VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

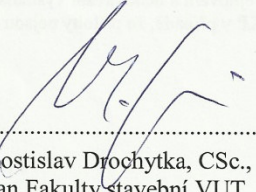
Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Stanislav Zogata
Název	Posouzení reologických vlastností pojivového systému kaolín-hlinitanový cement
Vedoucí bakalářské práce	doc. Ing. Radomír Sokolář, Ph.D.
Datum zadání bakalářské práce	30. 11. 2014
Datum odevzdání bakalářské práce	29. 5. 2015

V Brně dne 30. 11. 2014


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


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



Podklady a literatura

- [1] Valenta, L. Keramická příručka. Vydavatelství technické literatury. Horní Maršov 1999.
- [2] Motyčka, L. Výpočty v keramice. Silikátová společnost České republiky. Praha, 1996.
- [3] Hanykýř, V, Kutzendorfner Technologie keramiky. Vega. Hradec Králové 2001.

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

Využití keramicko - hydraulické vazby (jíl + cement) není v keramické technologii doposud zcela běžné. Pojivový systém plavený kaolín - hlinitanový cement je využitelný v žárovzdorné výrobě (žárovětrny) případně při výrobě porcelánového střepu.

Cílem bakalářské práce je provést rešerši týkající se obecně možnosti mísení jílových surovin a cementu se zvláštním zřetelem na reologické vlastnosti směsi a posoudit možnost jejich úpravy (ztekucování). Navrhnete metodiku rychlého a spolehlivého měření reologických vlastností směsi hlinitanového cementu a kaolínu zvlášť pro plastické těsto a lící břečku.

V rámci praktické části bakalářské práce ověřte vliv jednotlivých komponent pojivového systému kaolín - hlinitanový cement na viskozitu suspenze za použití rotačního viskozimetru a posuďte možnost ztekucení tohoto systému.

Rozsah práce 40 - 50 stran.

Struktura bakalářské/diplomové práce

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

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

Abstrakt

Práce se zabývá studiem reologického chování kaolinu a hlinitanového cementu. V práci jsou popsány vlastnosti jednotlivých surovin a interakce kaolinu a hlinitanového cementu s vodou. Experimentální část je zaměřena na vliv jednotlivých ztekucovadel (plastifikačních přísad) na suspenzi s různým poměrem kaolinu a hlinitanového cementu.

Klíčová slova

Porcelán, vytváření litím, reologie, hlinitanový cement, kaolin, ztekucování

Abstract

This thesis deals with study of the rheological behavior of kaoline and calcium aluminous cement. The thesis describes the properties of the individual raw materials and interactions of kaoline and calcium aluminous cement with water. The experimental part focuses on the effect of individual plasticizers into a suspension with varying ratios of kaoline and calcium aluminous cement.

Keywords

Porcelain, slip casting, rheology, calcium aluminous cement, kaoline, deflocculation

Bibliografická citace VŠKP

ZOGATA, Stanislav. *Posouzení reologických vlastností pojivového systému kaolin-hlinitanový cement*. Brno, 2015. 57 STRAN. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce doc. Ing. Radomír Sokolář, Ph.D.

Prohlášení:

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

V Brně dne:

.....

Podpis autora

Poděkování:

Děkuji svému vedoucímu doc. Ing. Radomíru Sokolářovi, Ph.D za rady a konzultace.

Obsah

Úvod.....	10
1. Cement.....	11
1.1. Hlinitanový cement	11
1.2. Hydratace, tuhnutí a tvrdnutí hlinitanového cementu.....	13
1.3. Výroba hlinitanového cementu	15
2. Porcelán	16
2.1. Historie porcelánu.....	16
2.2. Měkký porcelán	16
2.2.1. Živcový porcelán	17
2.2.2. Fritový porcelán	17
2.2.3. Kostní porcelán	17
2.3. Tvrdý porcelán.....	18
2.4. Těžba a úprava surovin	20
2.5. Kaolin	20
2.5.1. Vznik plastických keramických surovin	21
2.5.2. Využití kaolinu.....	22
2.6. Výroba	23
2.6.1. Vytváření litím	24
2.7. Výpal	27
3. Reologie	28
3.1. Newtonova kapalina	29
3.2. Nenewtonské kapaliny.....	31
3.3. Reologické vlastnosti keramických a cementových suspenzí.....	32
3.4. Tixotropie.....	33
3.5. Suspenze	34

3.5.1. Ztekucování suspenzí	35
3.6. Navržená zařízení pro měření reologických vlastností	38
3.6.1. Zařízení pro měření reologických vlastností licí břečky.....	38
3.6.2. Zařízení pro měření reologických vlastností pro plastické těsto.....	41
4. Experimentální část	42
4.1. Použité suroviny a zařízení	42
4.2. Průběh měření.....	42
4.3. Výsledky zkoušek.....	43
4.4. Diskuse výsledků.....	54
4.5. Závěr	55
Seznam použité literatury	56

Úvod

V keramické technologii prozatím není běžné využití keramicko-hydraulické vazby, proto účelem této bakalářské práce, bylo sledovat faktory ovlivňující reologické vlastnosti pojivového systému kaolín-hlinitanový cement. Tyto směsi mohou najít uplatnění při výrobě žáruvzdorných materiálů a porcelánového střeptu.

Reologické vlastnosti se nejčastěji měří na reometrech. Tyto zařízení zaznamenávají závislost smykového napětí na smykové rychlosti. Umožňují nám tímto zjistit hodnotu viskozity a meze toku, a tím i optimální dávku ztekucovadla.

1. Cement

Cement označujeme jako hydraulické pojivo. Je to jemně pomletá anorganická látka, z které po smíchání s vodou, vznikne kaše, která tuhne a tvrdne. Je to hydraulické pojivo což znamená, že po zatuhnutí na vzduchu, směs tuhne a tvrdne pod vodou při zachování pevnosti a stability. Ve stavebním průmyslu se v současnosti nejvíce používá portlandský cement.[1]

1.1. Hlinitanový cement

Tento cement vznikl na konci devatenáctého století jako alternativa k portlandskému cementu. Hlinitanový cement po smíchání s vodou má mimořádně rychlé tvrdnutí a velkou odolnost vůči vysokým teplotám. V 1888 roce získala UK patent na vápencovo-bauxidový cement. Z vápence vznikne tepelným rozkladem oxid vápenatý a z bauxitu oxid hlinitý. V padesátých letech 20. století začalo docházet u některých konstrukcí z hlinitanového betonu k výraznému poklesu pevnosti, které způsobilo jejich kolaps. Pokles pevnosti způsobuje přeměna hydratačních produktů na termodynamicky stálější formy, které mají menší molární objem. Proto se nesmí v ČR od roku 1985 používat hlinitanový cement ke konstrukčním účelům. [2] Vyrábí se především typ Secar 41; 51; 68V; 70V; 71 a 80.[3]



Obr. č. 1: Secar 71

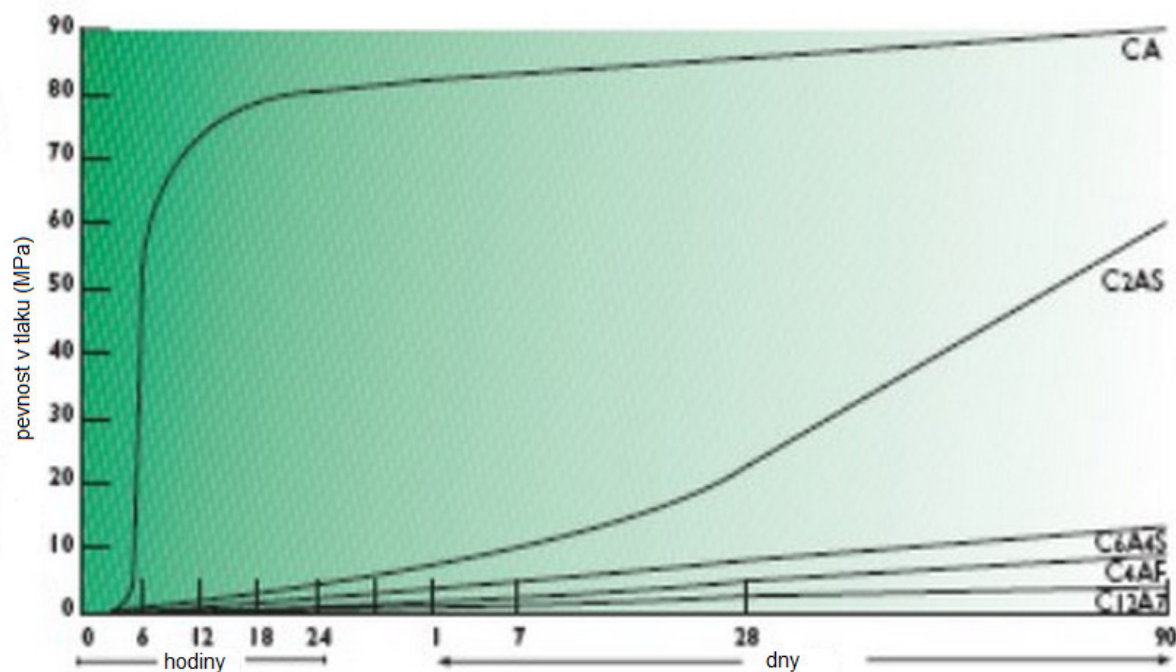
Dle normy ČSN EN 14647 (Hlinitanový cement – Složení, specifikace a kritéria shody) se označuje jako Hlinitanový cement EN 16647 CAC. Na rozdíl od běžných portlandských cementů se u hlinitanového neudává pevnostní třída [3]. Objemová

hmotnost se pohybuje v rozmezí 3200 – 3250 kg·m⁻³. Zbarvení a složení nám umožňuje rozdělit hlinitanový cement do tří tříd, které jsou znázorněné v tabulce č. 1.

Tab. č. 1: rozdělení hlinitanových cementů[4]

HLAVNÍ TŘÍDY CAC A TYPICKÉ CHEMICKÉ SLOŽENÍ [%]						
TYP	TŘÍDA	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	ZBARVENÍ
CAC 40	nízkohlinitanový	37-42	36-40	11-17	3-8	tmavošedý
CAC 50	hlinitanový	49-52	39-42	1-1,5	5-8	světlešedý
CAC 70	vysocehlinitanový	68-80	17-20	0-0,5	0-0,5	bílý

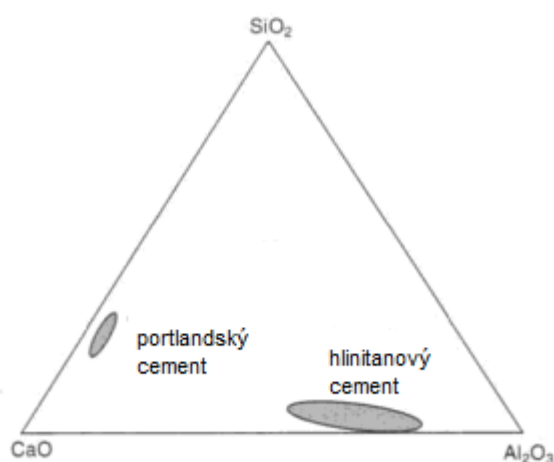
Hlavní fázi mineralogického složení hlinitanových cementů je monokalciumaluminát CaO·Al₂O₃ nebo CA. Krystalizuje v monoklinické (jednoklonné) symetrii a z hlediska hydratace je velmi aktivní. Způsobuje, že směs pomalu tuhne a následně rychle tvrdne. [5]



Graf. č. 1: Vývoj pevnosti jednotlivých slínkových minerálů [4]

Mezi vedlejší fáze pak patří:

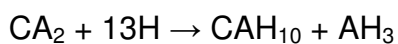
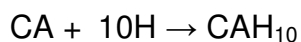
- Dodekalkciumheptaaluminát $C_{12}A_7$. Tato fáze je krychelná (kubická). Tuhne rychle a nepřispívá k pevnostem.
- Kalciumdialuminát CA_2 . Udává konečné pevnosti ve vysocehlinitanovém cementu.
- Gehlenit C_2AS . Aktivní jako gehlenitové sklo.
- Brownmillerit C_4AF . Nepřispívá k tuhnutí ani k pevnostem. [4]



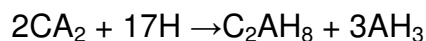
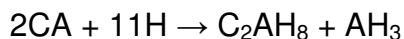
Obr. č.2: Porovnání složení hlinitanového a portlandského cementu [6]

1.2. Hydratace, tuhnutí a tvrdnutí hlinitanového cementu

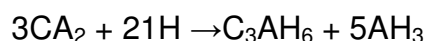
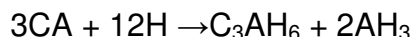
Hydratace hlinitanového cementu je ovlivněna hlavně teplotou, molárním poměrem CaO/Al_2O_3 a koncentrací Ca^{2+} a Al^{3+} v kapalně fázi. V průběhu hydratace se uvolňuje velké hydratační teplo v rozmezí 550 J/g až 650 J/g. Mechanické vlastnosti hydratovaného hlinitanového cementu se mění v průběhu času v závislosti na okolních podmínkách. Dochází ke konverzi hydratovaných slíkových minerálů na stálější formy. Tento proces je doprovázen poklesem pevnosti na nejnižší mez stability. Za určitých teplot můžeme sledovat různé reakce. Při teplotách pod 20 °C vznikne termodynamicky nestálý CAH_{10} (nositel pevnosti). [2]



Při teplotách v rozmezí 20 – 30 °C vznikne termodynamicky nestálý C_2AH_8 (nositel pevnosti).



Při hydrataci nad 30 °C vzniká termodynamicky stálý C_3AH_6 (dochází k poklesu pevnosti).

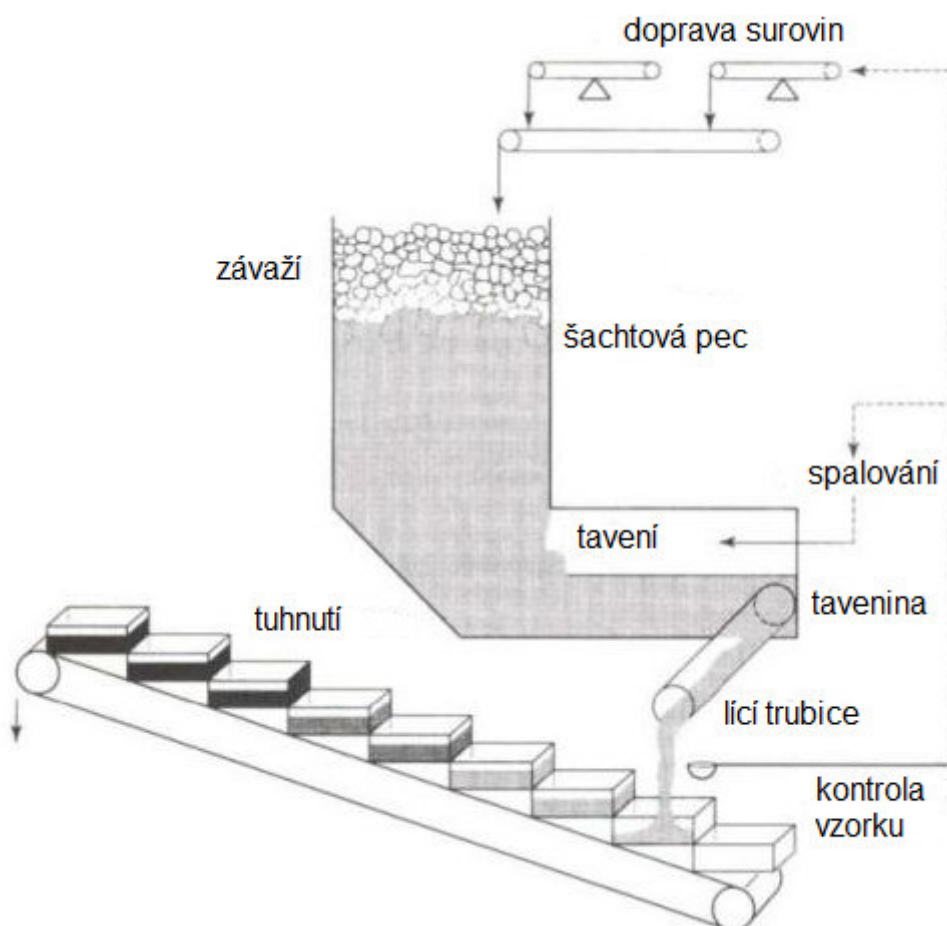


Hlinitanový cement má normální dobu tuhnutí a krátkou dobu tvrdnutí. Největší nárůst pevnosti můžeme čekat po 3 až 9 hodinách, kolem 45 MPa (konečné pevnosti v rozmezí 60 – 100 MPa), a následně v prostředí o teplotě nižší jak 20 °C pevnost roste a při teplotách nad 38 °C pevnost klesá. [4] Největší účinek má konverze při vyšším vodním součiniteli jak 0,7. V tomto případě je dostatek vody pro přeměnu nehydratované fáze na metastabilní CAH_{10} a C_2AH_8 . Při další přeměně na stabilní C_3AH_6 a AH_3 dochází k vyšší pórovitosti, a to má za důsledek pokles pevnosti. Zvolením vodního součinitele nižšího jak 0,4 není dostatek vody pro všechny cement, aby mohla proběhnout reakce na metastabilní fázi. V tomhle případě se uvolní voda díky konverzi, která umožňuje další reakci s cementem. Výsledkem je nižší pórovitost a vyšší pevnost. [6]

1.3. Výroba hlinitanového cementu

Základní suroviny pro výrobu hlinitanového cementu jsou vápenec a bauxit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Hliník je v přírodě široce zastoupen, ale bauxit je jedinou vhodnou surovinou. Vyrábí se v šachtových pecích. Pec má svislý zásobník, do kterého se naváží pomletý vápenec a bauxit. Jako palivo se používá drcené uhlí. Teplota se pohybuje okolo 1450 °C. Tavenina se odlévá kontinuálně ze spodní části pece a následně se pomalu ochlazuje. Schéma výroby je znázorněno na obrázku č. 3. [5]

Vysocehlinitanový cement se používá k výrobě žárobetonu. Dále se používá pro kanalizace, nádrže minerálních vod, průmyslové podlahy, podlahové potěry. Také je vhodný pro betonáž za nízkých teplot. [4]



Obr. č. 3: Schéma výroby hlinitanového cementu

2. Porcelán

Slovo porcelán vzniklo z latinského PORSELLA, což znamená perleťová lastura [7]. Porcelán je označován jako keramický materiál, který má bílý homogenní transparentní stříp. Jeho hmotnostní nasákavost je téměř nulová, mechanická i chemická odolnost je relativně vysoká a má dlouhodobou stabilitu všech vlastností. Rozlišujeme dva typy porcelánu a to měkký a tvrdý. Liší se v použitých surovinách ve směsi a teplotě výpalu. Mezi základní suroviny pro výrobu porcelánu patří kaolin, křemenný písek a vhodné tavivo. Jako tavivo se většinou používá draselné živce. Surovinové zastoupení soudobých porcelánových směsí je znázorněno v tabulce č. 2. [8]

Tab. č.2: surovinové složení porcelánových směsí

SUROVINA	HMOTN. %
Plavený kaolin	>40
živec	20 - 35
křemen	<40

2.1. Historie porcelánu

První porcelán byl objeven v severní Číně v letech 618 až 907. Tento porcelán byl vypalován na 1280 až 1300 °C a byl zařazen mezi měkké porcelány. Na tento objev navazoval evropský porcelán. Tento porcelán byl vynalezen v Míšni v roce 1709 J. F. Böttgerem a E. W. von Tschirnhauserem. Porcelán byl vyroben z plaveného kaolínu, jehož ložisko bylo v Aue, a vypalovací teplota se pohybovala okolo 1400 °C. [8]

2.2. Měkký porcelán

Receptura porcelánu se vyvíjela od měkkého až k dnešnímu tvrdému porcelánu. Měkký porcelán má nižší vypalovací teplotu než 1300°C. Nízkou vypalovací teplotu získáme použitím taviv s nízkou teplotou tání nebo změnou složení živcových taviv. Draselné živce se zastoupí živci směsnými, například draselnosodný. Zároveň se

zvýší jejich obsah na 35 – 40%, co zapříčiní snížení obsahu kaolinu. Pokles obsahu kaolinu se kompenzuje přidavkem bíle se vypalujících jílu, které zlepšují tvarovací vlastnosti směsi a pevnosti po vysušení. Měkký porcelán je křehčí, má horší mechanické pevnosti a horší odolnost vůči náhlým teplotním změnám než porcelán tvrdý. Měkký porcelán lze rozdělit do tří skupin: živcový, fritový a kostní. [8]

2.2.1. Živcový porcelán

V tomto porcelánu je plavený kaolin, může být s přidavkem bentonitu, hlavní plastickou surovinou. Skelnou fázi tvoří pegmatit a dolomit a plnivem je oxid hlinitý Al_2O_3 . Křemen je obsažen v živci a pegmatitu.

Teplota výpalu se pohybuje v rozmezí 1160 – 1180 °C. Nemá úplně slinutý střep, ale jeho nasákavost činí nanejvýš 0,5 %. Povrch je opatřen bílou krycí glazurou. [8]

2.2.2. Fritový porcelán

V tomto porcelánu plní funkci taviva tzv. fritu. Frita se uměle připravuje tavením homogenní směsi sody, potaše a sádrovce s křemenným pískem. Tavenina se prudce ochladí ve vodě a vznikne granulované sklo, které se následně velmi dobře mele.

Fritový porcelán má transparentní střep a jeho nasákavost hmotnostní nepřekračuje 0,2%. Povrchovou úpravu tvoří transparentní glazura. [8]

2.2.3. Kostní porcelán

Kostní porcelán obsahuje ve své surovinové směsi, kromě klasických surovin, také kostní popel. Hmotnostní procentuální zastoupení je znázorněno v tabulce č.3.

Tab. č.3: surovinové zastoupení kostního porcelánu

SUROVINA	HMOT. %
Plavený kaolin a jíl	20 - 35
Kostní popel	20 - 45
Živcový písek	20 - 45

V kostním popelu se nachází jako výztuž hydroxyapatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})$ a karbonátoapatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Kostní popel může být zastoupen ve směsi fosforečnanem vápenatým, apatitem, nebo jinými fosforečnany.

Během výpalu dochází k několika pochodům, které jsou popsány v tabulce č.4.

Tab. č.4: kostní porcelán během výpalu

Výpal nad 1000°C	Z apatitu vzniká fosforečnan vápenatý a zároveň nastává reakce s produkty rozkladu metakaolinitu s volným oxidem vápenatým CaO na anortit.
Výpal nad 1200°C	Volný křemen začíná reagovat s oxidem vápenatým a znovu tvoří anortit. Vzniká eutektická tavenina, díky které se výpal porcelánu pohybuje v rozmezí 1200 – 1280°C.

Střep po výpalu obsahuje zhruba 40 % skelné fáze. Obsah krystalické fáze tvoří 40 hmot. % fosforečnanu vápenatého a 20 hmot. % anortitu. [8]

2.3. Tvrdý porcelán

Je to keramický materiál, jehož mikrostruktura je jemně zrnitá bílé barvy. Tvrdý porcelán je zcela hutný s nulovou nasákavostí i pod tlakem.

Na tento porcelán je kladeno několik požadavků. Ve střepu mohou být pouze uzavřené póry, musí mít vysokou mechanickou a elektrickou pevnost. Musí být odolný vůči působení chemických činidel a vůči rapidním změnám teploty.

Tvrdý porcelán je označován jako typický středoevropský porcelán. Jeho klasické surovinové složení je uvedeno v tabulce č.5.

Tab. č.5: surovinové zastoupení tvrdého porcelánu

SUROVINA	HMOT. %
Plavený kaolin	50
Draselný živec	25
Křemen	25

Při výpalu, který probíhá na teplotu 1350 – 1430 °C, se mění charakter prostředí z oxidačního na redukční až k neutrálnímu. Výpalem získáme materiál s mineralogickým složením:

- 45 – 60 % základní živcová skelná fáze
- 15 – 30 % mullit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
- 10 – 20 % křemen SiO_2 (může se vyskytovat i jako cristobalit)

Jeden z typů tvrdého porcelánu je technický porcelán. Na tento porcelán jsou kladeny požadavky, které zapříčinily změnu surovinového složení. U technického porcelánu se požaduje zvýšené mechanické vlastnosti. Toho se docílilo nahrazením části plaveného kaolínu za speciální kaolín a bíle se vypalujícími jíly, a také se zvolilo intenzivnější taviva s vysokým obsahem albitu. Při použití intenzivnějších taviv se sníží jejich obsah ve směsi a to vede k lepšímu slinutí, omezení pórovitosti a zvýšení pevnosti po výpalu. Neplastickou složku místo křemene tvoří korund. Výsledné fázové složení je znázorněno v tabulce č.6. [8]

Tab. č.6: fázové složení technického porcelánu

FÁZE		HMOT. %
skelná		50 - 60
krystalická	křemen	5 - 10
	mullit	15 - 20
	korund	20 - 30

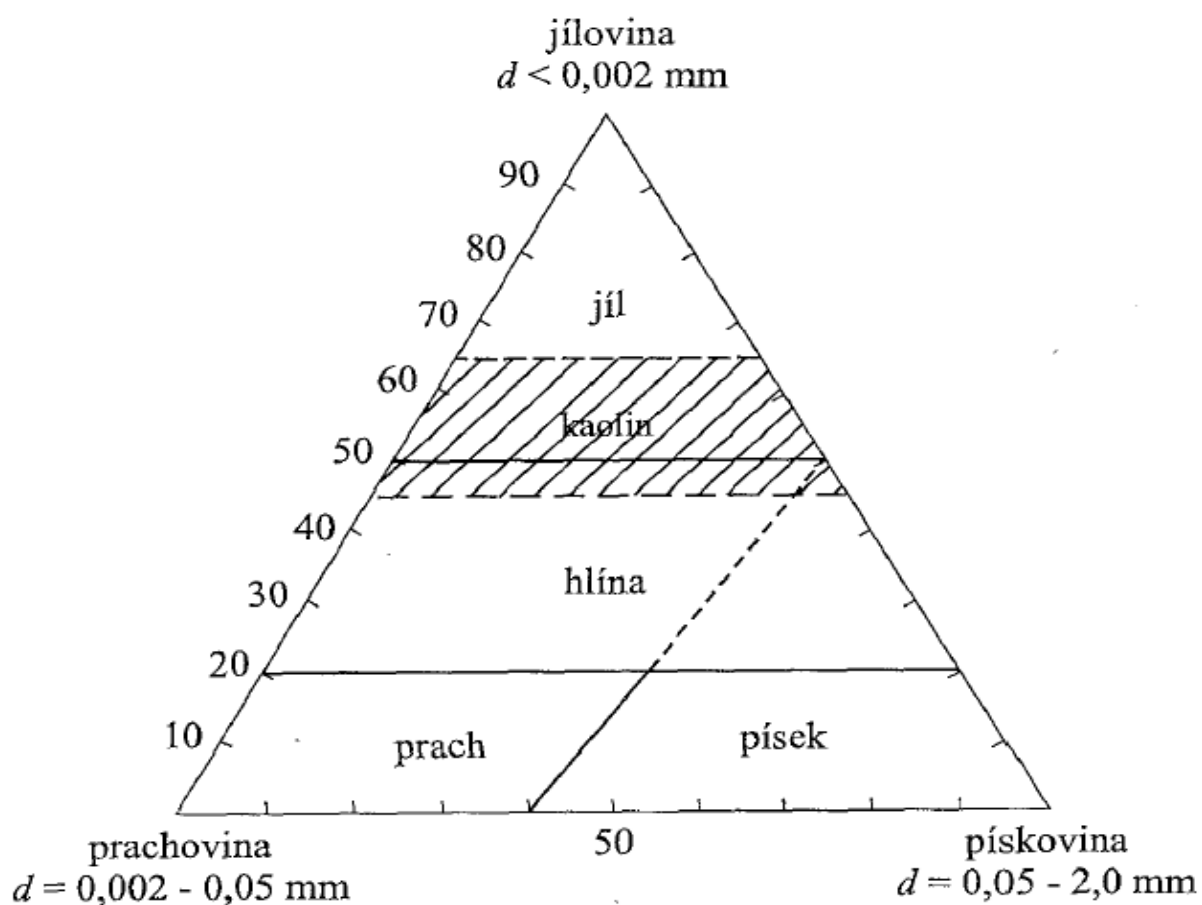
2.4. Těžba a úprava surovin

Těžba keramických surovin nejčastěji probíhá v povrchových dolech. Při tomto těžení je důležité, aby došlo k celkovému odstranění nevhodné horní vrstvy. Jako těžební stroje se používají korečková nebo lopatová rypadla.

Po vytěžení následuje uložení surovin na mezisklady – haldování. Haldování probíhá několik měsíců, kdy se suroviny promíchává a přidává voda. Sníží se tak obsah škodlivých látek a dosáhneme větší stejnorodosti. [9]

2.5. Kaolin

Kaolin se řadí mezi plastické keramické suroviny. Tyto suroviny po smíchání s vodou tvoří snadno tvarovatelné těsto. Jsou označovány jako jemnozemě. Jemnozemě se dělí dle velikosti zrn. Rozdělení je znázorněno na trojúhelníkovém diagramu (obr.č.4) a v tabulce č.7. [8]



Obr. č.4: Rozdělení jemnozemí v trojúhelníkovém diagramu

Kaolin je vyznačen v trojúhelníkovém diagramu mezi jíly a hlíny. Přibližný obsah je následovný:

- 45 – 65 % jíloviny
- 0 – 55 % prachoviny
- 0 – 55 % pískoviny

Tab. č.7: jemnozem rozdělená dle velikostí zrn [8]

Jemnozem	Frakce [mm]
jílovina	< 0,002
prachovina	0,002 – 0,05
pískovina	0,05 – 2,0

2.5.1. Vznik plastických keramických surovin

Mezi plastické keramické suroviny patří kaoliny, jíly a hlíny.

Tyto suroviny vznikly třemi způsoby:

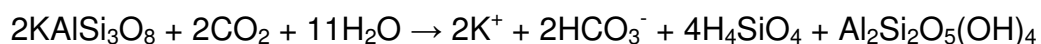
- Zvětrávání hornin bohatých na živce
- Hydrotermální rozklad
- Rozrušení horniny, přemístění a následná sedimentace

Plastičnost keramických surovin je podmíněna:

- Obsahem jílových minerálů. Základní jílové minerály jsou kaolinit, illit a montmorillonit. Jílové minerály mají destičkový charakter, který zlepšuje plastické vlastnosti.
- Vysokou disperzí částic
- Jílové minerály musí být schopné iontové výměny

Kaolinit můžeme zapsat pomocí oxidického vzorce jako $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Má dvouvrstvou strukturu a v jeho krystalické mřížce se střídají vrstvy tetraedrů SiO_4 a oktaedrů AlO_6 .

Kaolinit vzniklý zvětráváním lze zapsat pomocí rovnice následovně:



Tuto kaolinitizaci zapříčinily hlavně roztoky bohaté na oxid uhličitý CO_2 a huminové kyseliny, které vedly k redukci iontů Fe^{3+} na ionty Fe^{2+} . Kaolinit vznikne, pokud je z ložiska dostatečný odvod kyseliny křemičité H_4SiO_4 . Při nedostatečném odvodu kyseliny křemičité vzniká illit. Pokud jsou vhodné podmínky, může v jednom ložisku vzniknout kaolinit i illit. [8]

2.5.2. Využití kaolinu

Důležitým ukazatelem k využití kaolinů je jejich bohatost. Bohatost kaolinů se určuje dle výplavu částic s frakcí menší než $20\mu\text{m}$. Rozdělení plavených kaolinů dle výplavu je znázorněno v tabulce č.8. Plavený kaolin obsahuje nad 80% kaolinitu. [8]

Tab.č.8: bohatost kaolinů dle výplavu

KAOLIN	VÝPLAV
Bohatý	>35 %
Středně bohatý	20 – 35 %
Chudý	12 – 20 %
Průmyslově nevyužitelný	<12 %

V keramice se plavený kaolin nejčastěji používá při výrobě žáruvzdorných materiálů, porcelánu a sanitární keramiky. Také se používají při výrobě papíru, jako plnivo do plastických hmot atd. [10]

V České republice se nachází ložiska kaolinu v oblasti Plzeňska, Karlovarska a Podbořanska. Na Karlovarsku se nacházejí plavírny v obci Božičany a Sadov, v oblasti Plzeňska Horní Bříza, Kaznějov a Chlumčany, v Podbořansku Krásný Dvůr a Hlubany. Ročně se vyprodukuje 600 000 – 650 000 tun plaveného kaolinu. [11]

Mezi nejznámější keramické kaoliny patří typ Sedlec Ia, MK, Thermal a PK. Mezi papírenské kaoliny patří OT 80 a OT 82. Některé vlastnosti těchto kaolinů jsou zaznamenány v tabulce č.9. [8]

Tab. č.9: vlastnosti některých plavených kaolinů

ZNAČKA	SMRŠTĚNÍ SUŠENÍM [%]	RYCHLOST TVORBY STŘEPU [mm · min ⁻¹]	PEVNOST V OHYBU PO VYSUŠENÍ [MPa]	SMRŠTĚNÍ PÁLENÍM PO VÝPALU NA 1200°C [%]
Sedlec Ia	7,5	0,7	2,2	8,5
Imperial	7,6	0,8	1,7	9,4
Premier	6,9	0,8	1,6	9,8
MK	6,0	1,5	1,1	4,2

Typ Sedlec Ia, Imperial a Premier se používají pro jemnou keramiku, porcelán a taky glazury. Typ MK je užíván pro ozdobnou a užitkovou keramiku. [8]

2.6. Výroba

Porcelánová směs se většinou připravuje mletím v bubnových mlýnech za mokra. Modernější způsob přípravy porcelánové směsi spočívá v tom, že se nejdříve pomele za sucha neplastické suroviny na určitou jemnost, které jsou následně smíchány v rozplavovači s kaolinovou suspenzí.

Nejčastěji se tvaruje porcelánové výrobky z plastického těsta pomocí vakuového šnekového lisu. Tento lis porcelánovou směs homogenizuje i odvzdušní.

Každý druh porcelánu se ve výrobě nějak liší. Při přípravě užitkového porcelánu se používá sádrových forem. U elektroporcelánu jsou výlisky z vakuového šnekového lisu obtáčeny a frézovány. Obtáčení se provádí na částečně vysušeném výlisku pomocí obtáčecího nože, který se pohybuje podle šablony. [8]

2.6.1. Vytváření litím

Pro vytváření litím se připravuje licí suspenze mletím v bubnovém mlýnu, nebo se v rozplavovači rozplaví zbytky směsi po plastickém tvarování. Odpadní těsta by neměly překročit 30% vsázky. Licí suspenze má litrovou hmotnost 1600 – 1710 g·l⁻¹.

Výrobky se vytváří pomocí sádrových forem a lití se provádí:

- Na střep – forma je otevřená, výrobky mají tenký střep.
- Na jádro – forma je uzavřená, výrobky mají silnostěnný střep. [8]

Pro licí suspenze je velice důležitá kinetická a koagulační stabilita. Stabilita kinetická závisí na stupni disperze pevné fáze. Čím jsou menší částice, tím víc roste stabilita. Koagulační stabilita je větší při vyšším elektrokinetickém potenciálu dispergované částice, jinak taky ζ (zeta) – potenciál. Je to rozhraní mezi pevně vázanou vodou na povrchu částice a volnou vodou v disperzním prostředí. [8]

ζ – potenciál lze definovat následovně:

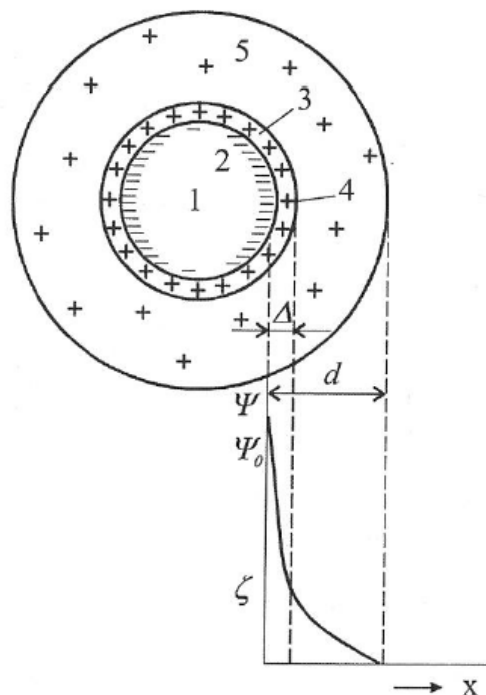
$$\zeta = 4 \cdot \pi \cdot e \cdot d \cdot \varepsilon^{-1}$$

e – náboj jádra micely

d – tloušťka difúzní dvojvrstvy

ε – permitivita vody

Vznik ζ – potenciálu je znázorněn na obrázku č. 5.



Obr. č.5: Schéma koloidní micely kaolinitu s vyznačením ζ – potenciálu

Popis k obrázku č.5:

1 – jádro micely

2 – záporný náboj na povrchu micely

3 – kladný náboj první části vnější elektrické vrstvy

4 – fázové rozhraní mezi částicí a disperzním prostředím

5 – náboj druhé části vnější elektrické vrstvy

Ψ_0 - povrchový potenciál částice

d – tloušťka difúzní dvojvrstvy

ζ – potenciál je ukazatelem stability suspenze, čili je měřítkem odpudivých sil mezi částicemi. Stabilitu suspenze lze popsat pomocí ζ – potenciálu následovně:

- ζ – potenciál > 30 mV – odpudivé síly mezi částicemi jsou vysoké, a proto se částice neshlukují. Dochází ke stabilizaci suspenze.
- ζ – potenciál < 30 mV – začínají se objevovat Van der Waalsovy síly mezi částicemi a suspenze může začít koagulovat.
- ζ – potenciál $= 0$ mV – izoelektrický stav, suspenze koaguluje. [8]

Vhodně připravená břečka se lije do vysušené sádrové formy. Viskozitu břečky se upravuje ztekucovadly, které umožňují snížení množství vody z 200% na 35 – 60%.

Sádrové formy způsobují koagulaci suspenze, výměnou Na^+ iontů z jílových částic za Ca^{2+} ze sádrových forem.

Po nalití suspenze do sádrové formy, se začne tvořit střepe, jehož rychlost tvorby ovlivňuje rychlost difúze vody tvořeného střepe. Po vytvoření střepe se zbylá suspenze odstraní. Rychlost tvorby střepe lze popsat 1. Fickovým zákonem následovně:

$$\frac{dx}{dt} = KD \cdot \frac{\Delta c}{x}$$

x – tloušťka tvořeného střepe

K – konstanta

D – difúzní koeficient vody

t – čas

Δc – gradient koncentrace vody střepe mezi suspenzí a formou [8]

U užitkové keramiky trvá tvorba střepe okolo 30 minut a odformování odlitku se provádí po 1 – 2 hodinách. [13]

Rychlost tvorby střepe si lze představit také jako filtrační proces. Čím má forma menší póry, tím větší je filtrační tlak. Proto se využívá lití pod tlakem. Výhodami lití pod tlakem je:

- rychlejší tvorba střepe
- po vysušení a výpalu je smrštění střepe nižší
- střepe má lepší mechanické pevnosti

Pro lití pod tlakem musí být navýšená pevnost sádrových forem alespoň na 40 MPa. Nevýhodou tohoto způsobu je rychlé opotřebení forem a špatné oddělení vzniklého střepe od formy. [8]

2.7. Výpal

Výpal porcelánu ovlivňuje mechanické, tepelné i fyzikální vlastnosti. Nejčastěji se používá komorové a tunelové pece, které zaručují vhodné prostředí k výpalu. Často používané jsou pece firmy Riedhammer.[7]

U vysušených tenkostěnných výrobků dochází k přežahu. Během přežahu je teplota výpalu okolo 900 – 950 °C a dochází k dostatečnému zpevnění střepu, aby následně výrobek mohl být opatřen glazurou. Při výpalu nesmí dojít k znečištění povrchu výrobků. Používá se pece plynové nebo elektrické. [8]

Transparentní porcelán nebo porcelán pro izolátory napětí má čtyři fáze pálení. Tyto fáze jsou zaznamenány v tabulce č.10. [7]

Tab. č.10: fáze výpalu transparentního a izolátorového porcelánu

FÁZE	VÝPAL [°C]
předpal	<1000
přechod na ostrý výpal	1000 - 1100
ostré pálení	1100 - 1300
dopálení	1100 - 1400
chlazení	-

Účelem předpalu je zbavit se uhlíku ve střepu. Během ostrého pálení se začíná střep uzavírat a při zůstatku uhlíku, se střep poruší drobnými trhlinkami. Oxid uhelnatý CO je do 500 °C nestabilní a mění se na oxid uhličitý CO₂ a uhlík. Oxid uhelnatý se stává stabilním na 700 °C a vzniká pouze oxid uhličitý.

Z předpalu se zvyšuje teploty výpalu do 1140 °C střídavě oxidačně a redukčně. Pak nastává ostré pálení při nedostatku vzduchu – redukční výpal. Redukce se pohybuje v rozmezí 3 – 5 % oxidu uhelnatého. Během ostrého výpalu se oxid železitý Fe₂O₃ redukuje na oxid železnatý FeO. Díky oxidu železnatému má porcelánový střep bílou barvu.

Během redukce dochází také k rozkladu síranu. Většina síranů vzniká při spalování nekvalitního plynu. Mohou vznikat bublinky z unikajícího SO_3 , které způsobují trhlinky glazury. Po dosažení vytavené glazury se ukončí redukční výpal a zahájí se dopálení. Dopálení probíhá v neutrální atmosféře a stěp získává požadované vlastnosti. [7]

Chlazení probíhá na dvě části. Nejdříve dochází k prudkému ochlazení na $740\text{ }^{\circ}\text{C}$ a následuje druhá část pomalého chlazení, kdy nastává modifikace křemene. [7]

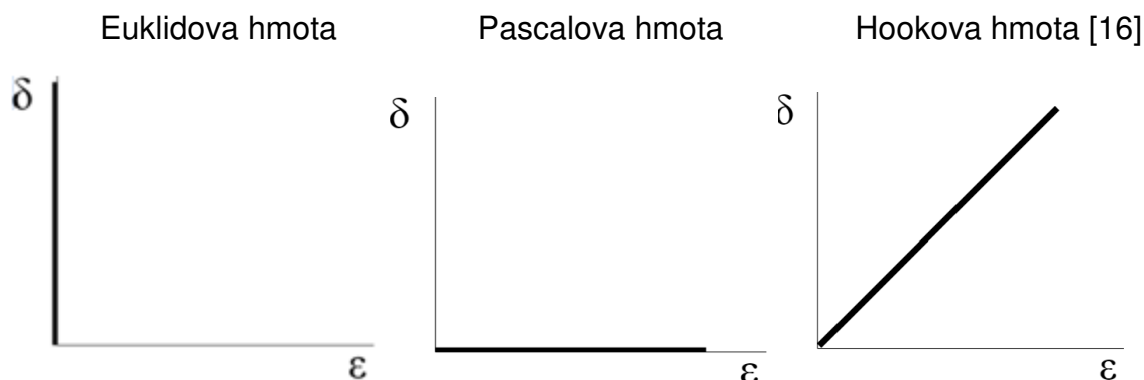
3. Reologie

Reologie je věda zabývající se deformacemi a tečením hmoty. Tato věda se snaží vyjádřit vztah mezi napětím a deformací. Slovo reologie pochází z řeckého rheos, což znamená řeka nebo tekoucí. [13]

Reologie se zabývá chováním toků tekutin nebo materiálů s časově závislou reakcí na napětí. Tok je charakterizován smykovými parametry napětí τ a smykovou rychlostí γ . Viskozitu můžeme definovat jako $\eta = \tau/\gamma$. [14]

Materiály můžeme dle skupenství rozdělit na pevné, kapalné a plynné. K popsání jejich mechanických vlastností, nám slouží modely: nevazký ideální plyn, vazká Newtonova kapalina a Hookova hmota jako pružné těleso. Ideální vazká kapalina, Pascalova hmota, má nulovou viskozitu. Euklidova hmota jako absolutně tuhé těleso nemá závislost napětí na deformaci. [15]

Jednotlivé modely jsou znázorněny na grafech, se závislostí deformace na napětí.



3.1. Newtonova kapalina

Pro tečné napětí ideálně viskosního materiálu platí Newtonův zákon:

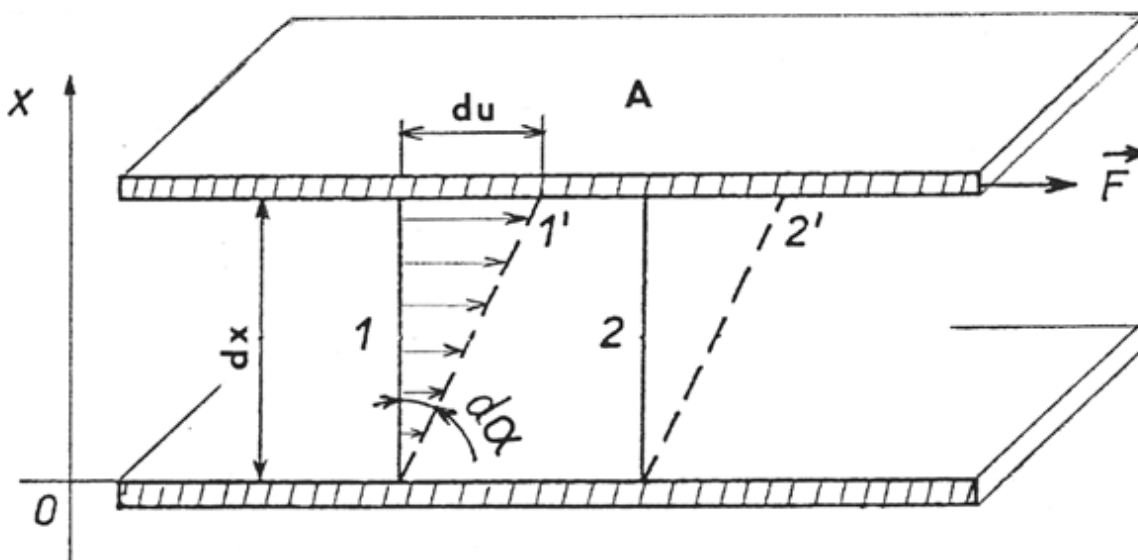
$$\tau = \eta \cdot \frac{du}{dx} = \eta \cdot D$$

η – dynamická viskozita, která charakterizuje vnitřní tření kapalin

du – rychlost smykových rovin vzdálených o dx

D – gradient rychlosti charakterizující tvarové změny v kapalině

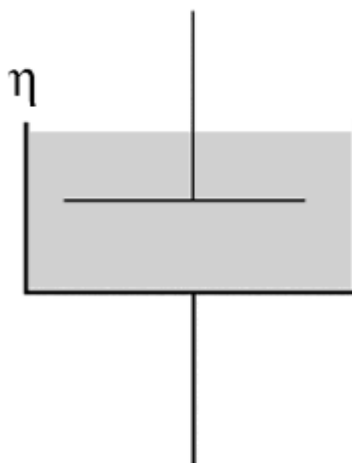
Rychlostní tok pomocí pohyblivé a nepohyblivé desky je znázorněn na obrázku č. 6.



Obr.č.6: Schéma rychlostního toku v kapalině mezi stálou a pohybující se deskou.[14]

Ideálně tekutou hmotu, Newtonovu kapalinu, lze znázornit jako mechanický model.

Tento model, píst v kapalině, je uveden na obrázku č.7.[13]



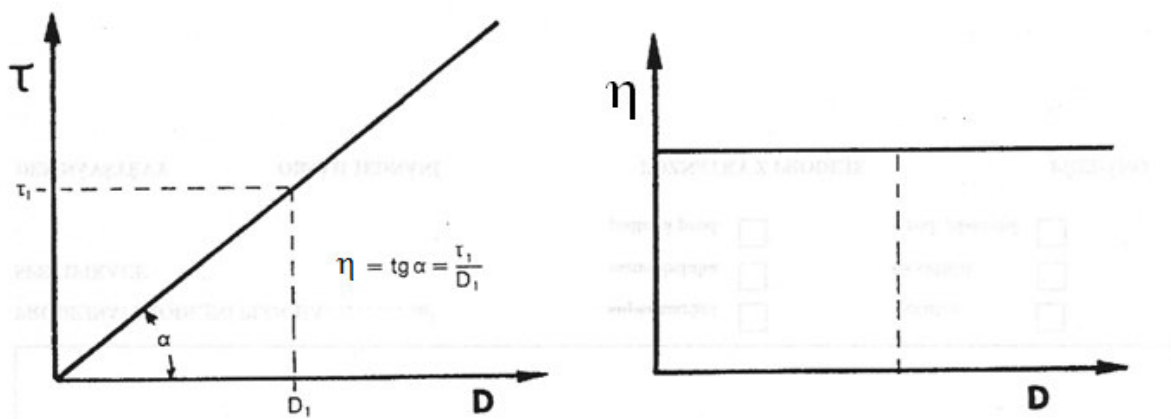
Obr. č.7: Mechanický model Newtonové viskózní kapaliny

Viskozitu můžeme popsat taky kinematicky následovně:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} [\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$$

ρ – objemová hmotnost látky [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

Závislost smykového napětí na smykové rychlosti popisuje toková křivka. Toková křivka Newtonových kapalin je znázorněná na obrázku č.8.[17]



Obr. č.8: Toková a viskosní křivka Newtonové kapaliny.

K Newtonovým kapalinám se řadí například nízkomolekulární látky.[17]

3.2. Nenewtonské kapaliny

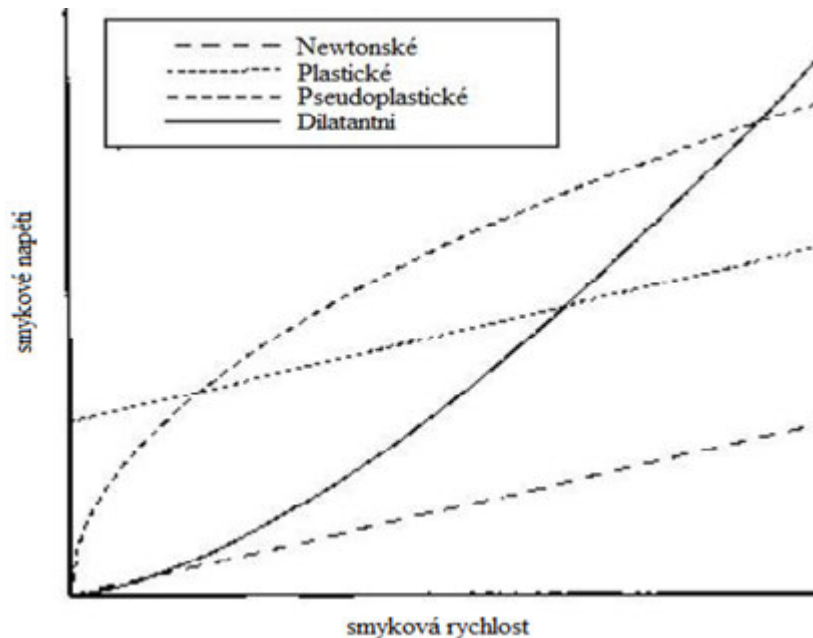
Kapaliny, u kterých neplatí Newtonův zákon viskozity, se označuje jako nenewtonské. Zdánlivá viskozita je závislá na smykové rychlosti nebo napětí a proto ji nemůžeme označit jako konstantní. Nenewtonské kapaliny jsou rozděleny na pseudoplastické, Binghamské a dilatantní.

Díky smykovému napětí, v pseudoplastických kapalinách, vznikají a zanikají agregáty z pevných částic. Čím větší je smykové napětí, tím víc klesá množství agregátu v kapalině a tím je i nižší viskozita.

U dilatantních kapalin je zdánlivá viskozita konstantní, pokud jsou hodnoty smykového napětí nízké. Naopak viskozita se výrazně zvětšuje při vysokém smykovém napětí.

Charakteristickým znakem Binghamských kapalin je trojrozměrná síť vytvořená z agregátů. Pokud dojde k překročení meze toku této kapaliny, dojde k porušení trojrozměrné sítě a kapalina se dále chová jako plastická.

Jednotlivé tokové křivky jsou znázorněny na obrázku č.9.[15]



Obr. č.9: Tokové křivky

3.3. Reologické vlastnosti keramických a cementových suspenzí

Keramické a cementové suspenze se řadí mezi nenewtonské kapaliny. Reologické vlastnosti těchto suspenzí lze popsat závislostí viskozity na smykové rychlosti. Použitím dispergujících plastifikátorů, nebo ztekucovadel, získáme pastu, která má Newtonské nebo plastické chování. Konstitutivní modely vyjadřují vztah mezi smykovým napětím a smykovou rychlostí. Plastické chování lze popsat pomocí konstitutivního Binghamova modelu následovně:

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pt} \cdot \dot{\gamma}$$

τ_0 – mez kluzu

η_{pt} – plastická viskozita

$\dot{\gamma}$ – smyková rychlost

Pseudoplastické chování popisuje power-law model:

$$\tau = K\dot{\gamma}^n$$

Z modelů power-law a Binghamova vznikl model Herschel-Bulkley:

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$$

K – konzistence

n – odchylka od Newtonského chování

Pseudoplastické chování je popsáno dle Crosse:

$$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (K\dot{\gamma})^m}$$

η_0 ; η_∞ – hodnoty viskozity pro nejnižší a nejvyšší smykovou rychlost

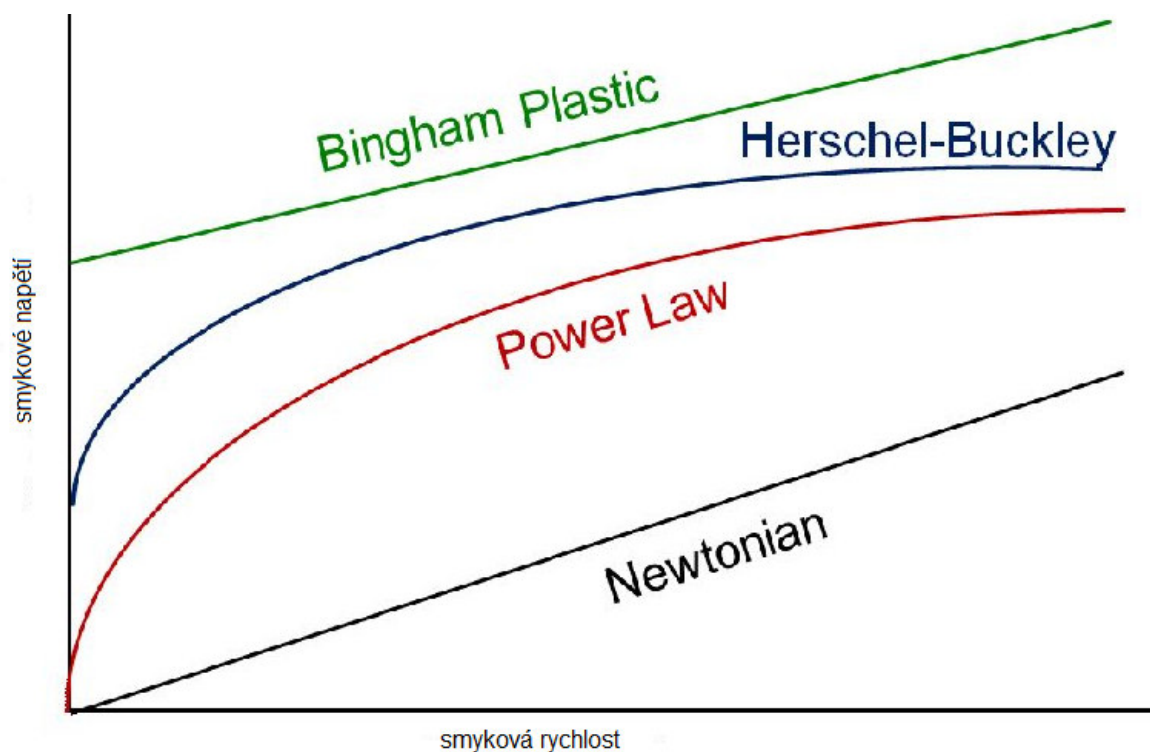
K; m – konstanty

Eyringův model suspenzí:

$$\tau = a \sinh^{-1}(b\dot{\gamma})$$

a; b – konstanty

Nejvhodnějším modelem pro cementové pasty, s vodním součinitelem pohybujícím se okolo 0,30 – 0,45, je model Herschel-Bulkley. Naopak nejméně vhodný je Eyringův model.[14] Tyto modely jsou znázorněny na obrázku č.10.

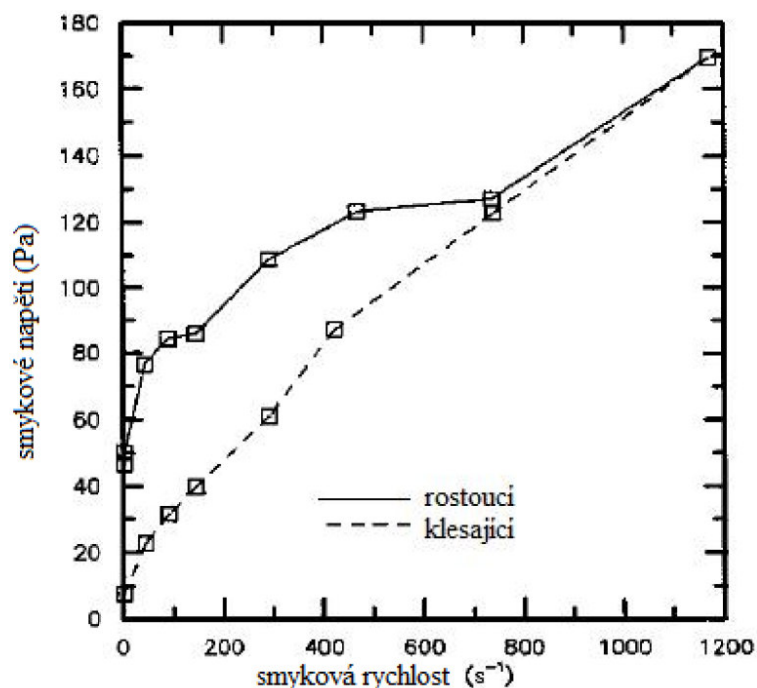


Obr.č.10: Znázornění konstitutivních modelů[18]

3.4. Tixotropie

Tixotropie je vlastnost některých pseudoplastických a plastických systémů. Pokud se u těchto systémů zvýší smyková rychlost a smykové napětí, dojde k rozrušení vnitřní struktury a ke snížení zdánlivé viskozity hmoty. Po ukončení mechanického namáhání, se zdánlivá viskozita vrátí téměř na původní hodnotu. [14]

Snížením smykové rychlosti dosáhneme poklesu smykového napětí. Tento pokles, hystereze, je znázorněn na obrázku č.11.[14]



Obr. č.11: Hystereze cementových past

Zvyšováním smykové rychlosti dojde k porušování struktury suspenze. Smykové napětí nedosáhne rovnovážného stavu, protože rozrušování je pomalé. Proto naměřené napětí je vyšší, než při rovnovážném stavu. Po snížení smykové rychlosti dochází k pomalé flokulaci, co má za následek, že smykové napětí je menší, než v rovnovážném stavu. [14]

3.5. Suspenze

Suspenzi označujeme zrna pevného materiálu v kapalině. Reologické vlastnosti jsou ovlivněné objemem frakce pevných částic a aglomeraci nebo flokulaci v kapalině. Vliv pevných částic popsal Einstein následovně:

$$\eta = \eta_c \cdot (1 - 2,5\phi)$$

η - viskozita suspenze

η_c - viskozita kapalné fáze

ϕ - objem pevné frakce

Tato rovnice se ukázala jako ne příliš vhodná pro vyšší objem pevné frakce. Lépe znázorňuje zvýšení viskozity se zvýšením objemu pevné frakce Krieger-Doughertyho rovnice:

$$\eta = \eta_c \cdot \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m}$$

ϕ_m – maximální objem pevné frakce

η – vnitřní viskozita

Vnitřní viskozita se vypočte dle vztahu:

$$[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\frac{\eta}{\eta_c} - 1}{\phi}$$

Vnitřní viskozita částic kulovitého tvaru je 2,5, u nekulovitých je vyšší.

Dalším faktorem, ovlivňujícím suspenzi, je míra rozptýlení pevných částic v kapalině. Flokulované částice mohou tvořit kontinuální trojrozměrné sítě. Mezi částicemi působí slabé síly, které jde porušit určitým napětím. Toto napětí je označováno jako mez toku. Takto vznikne suspenze s plastickým chováním. Pokud se pokračuje v rozrušování struktury, dojde ke zvýšení deformační rychlosti a vznikne suspenze s pseudoplastickým chováním. [14]

3.5.1. Ztekucování suspenzí

3.5.1.1. Plastifikační přísady pro cementové směsi

Plastifikační přísady jsou látky, které snižují množství záměsové vody. Neutralizují nenasyčený náboj na povrchu zrna cementu a dle svého náboje se plastifikační přísady dělí na:

- kationtové
- aniontové
- neiontové

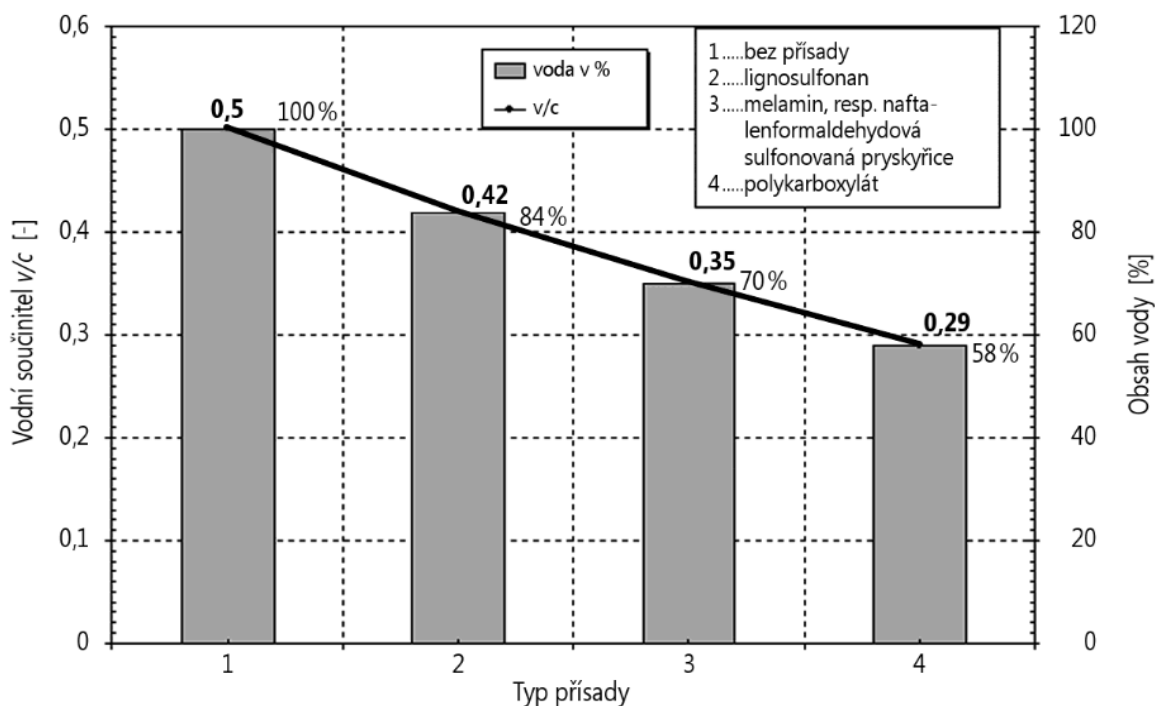
Kationtové a aniontové plastifikační přísady svým nábojem neutralizují opačný elektrický náboj zrna cementu. U neiontových přísad jsou zrna cementu obklopeny molekulami, které se chovají jako dipóly.

Dříve se používaly jako plastifikační přísady ligninosulfonáty. U těchto přísad je důležité hlídat množství sacharidů, které zpomalují hydrataci. [19]

V současné době se používají jako přísady polymerní látky na bázi:

- melaminformaldehydované pryskyřice
- sulfonované naftalenformaldehydované pryskyřice
- polykarboxylátů

Snížení vodního součinitele u superplastifikačních přísad se pohybuje v rozmezí 30 – 35%. Účinnost jednotlivých přísad je znázorněna na obrázku č.12.[20]



Obr. č.12: Srovnání účinností plastifikačních přísad

3.5.1.2.Ztekucovadla pro keramické směsi

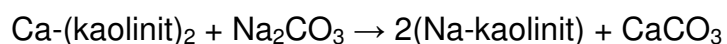
Ztekucovadla zvyšují elektrokinetický potenciál a tím dochází ke snižování zdánlivé viskozity. Jako ztekucovadlo se používá elektrolyty, nebo polyelektrolyty, které vytvoří na jádru micely vysoký potenciál povrchu ψ_0 . Díky tomuto potenciálu se zvýší elektrokinetický potenciál. K popsání účinnosti kationtů na hydratované částice nám slouží lyotropní Hofmeisterova řada, která je znázorněná v tabulce č.11. [8]

Tab. č.11: Lyotropní Hofmeisterova řada

$\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sb}^{3+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{H}^+$		
roste ←	Tloušťka dvojvrstvy d	→ klesá
roste ←	Elektrokinetický potenciál ζ	→ klesá
roste ←	Litelnost suspenze	→ klesá
klesá ←	Zdánlivá viskozita suspenze	→ roste

Účinek kationtů narůstá se zmenšujícím se oxidačním číslem.

Při ztekucování suspenze plaveného kaolinu, dochází k silnému vázání vícemocných kationtů na povrch micely. Proto se používá nerozpustných sloučenin, které vážou kationty Ca^{2+} a nahradí 2Na^+ .



Přehled nejpoužívanějších ztekucovadel je znázorněn v tabulce č.12.

Tab. č.12: Přehled ztekucovadel [8]

SUSPENZE	ZTEKUCOVADLO		VZOREC
jílová	Soda (uhličitan sodný)		Na_2CO_3
	Vodní sklo (křemičitan sodný)		Na_2SiO_3
	Hexametafosforečnan sodný		$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{16}$
	Tripolyfosforečnan sodný		$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
	Pyrofosforečnan sodný		$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
S obsahem hořečnaté suroviny	Šťavelan sodný		$\text{Na}_2(\text{COO})_2$
Pro všechny typy suspenzí	Soli kyseliny akrylové	Sodná sůl (Sokrat 32S)	$\text{CH}_2=\text{CHCOONa}$
		Sůl amonná (Sokrat 32A)	$\text{CH}_2=\text{CHCOONH}_4$
	Amonné soli kyseliny citronové		$(\text{CH}_2)_2\text{COH}(\text{COOH})_3$

3.6. Navržená zařízení pro měření reologických vlastností

Reologické vlastnosti se určují experimentálně na reometrech, které měří závislost zdánlivé viskozity na tečném napětí, nebo gradientu rychlosti [13]. Zařízení se liší pro licí břечku a plastické těsto.

3.6.1. Zařízení pro měření reologických vlastností licí břечky

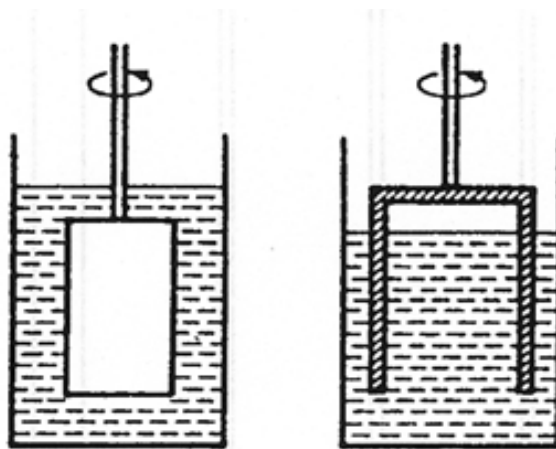
3.6.1.1. Vicatův přístroj

Přístroj je tvořen kuželovitou obroučkou, která se plní suspenzí a pohyblivou jehlou nebo válečkem. Měření se provádí vpichy do suspenze jehlou, nebo válečkem.

Vicatovým přístrojem lze změřit konzistenci, začátek tuhnutí a konec tuhnutí suspenze.[21]

3.6.1.2. Rotační viskozimetr

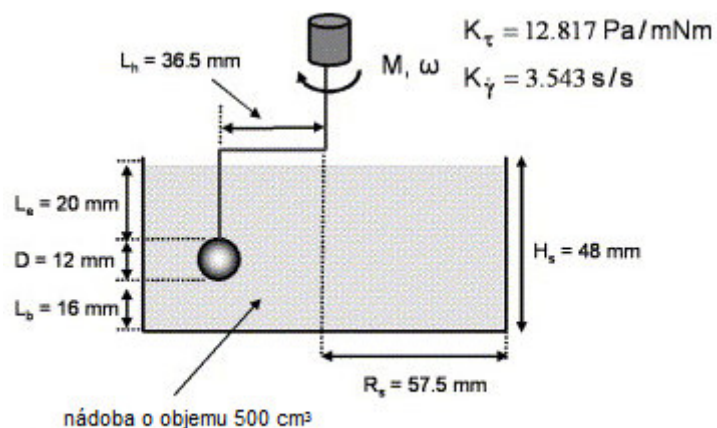
U rotačních viskozimetrů je suspenze podrobená smyku mezi dvěma určitými plochami. Jedna plocha je stála a druhá vykonává otáčivý pohyb a měření probíhá při různých rychlostech otáčení. Viskozimetr se může skládat ze dvou válců, mezi kterými je měřená suspenze. Měří se moment síly působící na vnitřní válec. Schéma některých viskozimetrů je na obrázku č.13. [13]



Obr.č.13: Schéma viskozimetrů

3.6.1.3. Reometr Paar Physica MCR 300

Reometr je vybaven otočným ramenem, které má na konci umístěnou ocelovou kuličku o průměru 12 mm. Reometr měří hodnotu točivého momentu v závislosti na smykové rychlosti. Výhodou této metody je, že během měření nedochází k nežádoucí sedimentaci vzorku. Schéma reometru je na obrázku č.14. [22]



Obr. č.14: Paar Physica MCR 300

3.6.1.4. Fordův pohárek

Fordův pohárek umožňuje měření viskozity tak, že se měří doba výtoku. Získána viskozita je relativní, protože naměřené hodnoty jsou v sekundách. Fordův pohárek je znázorněn na obrázku č.15. [23]



Obr. č.15: Fordův pohárek

3.6.2. Zařízení pro měření reologických vlastností pro plastické těsto

3.6.2.1. Měření dle Pfefferkorna

Na Pfefferkornově přístroji se stanovuje plastičnost deformačním poměrem. Z těsta, o určité vlhkosti, se vytvoří válečky s průměrem $33\pm 0,5$ mm a výškou $40\pm 0,1$ mm. Vytvořený váleček se uloží na podložku zkušebního přístroje, obrázek č.16, a spustí se z výšky 185 mm závaží o hmotnosti 1200g. Deformační poměr se počítá následovně:

$$d = \frac{h_n}{h_0} [-]$$

h_n – výška vzorku po deformaci [mm]

h_0 – výška vzorku před deformací [mm]. [24]



Obr. č16: Pfefferkornův přístroj [25]

4. Experimentální část

4.1. Použité suroviny a zařízení

Použité suroviny v experimentální části:

- hlinitanový cement – SECAR 71
- plavený kaolin – Sedlec

Pro ztekucení byla použita následující ztekucovadla:

- vodní sklo
- soda
- hexametafosforečnan sodný (HMFS)
- Melment F10

Použitá zařízení:

- Ruční mixér
- Rotační viskozimetr Viskomat NT

4.2. Průběh měření

Reologické vlastnosti byly měřeny nejdříve zvlášť pro hlinitanový cement i kaolin, a následně byly připravené vzorky s různým poměrem těchto surovin. Směsi byly připravené ručně pomocí mixéru s určitým vodním součinitelem. Po zhotovení směsi bylo zahájeno měření, v průběhu kterého bylo přidáváno malé množství ztekucovadla. Výstupními hodnotami Viskomatu NT byly krouticí moment a teplota směsi. Díky těmto hodnotám jsme schopni sestavit tokovou křivku směsi a optimální dávku ztekucovadla. Optimální množství ztekucovadla je vyjádřeno v hmotnostních procentech vzhledem k hmotnosti cementu a kaolinu.

4.3. Výsledky zkoušek

a) Směs kaolinu a hlinitanového cementu v poměru 1:1.

Použité ztekucovadlo: vodní sklo

Navážka směsi: kaolin – 130g

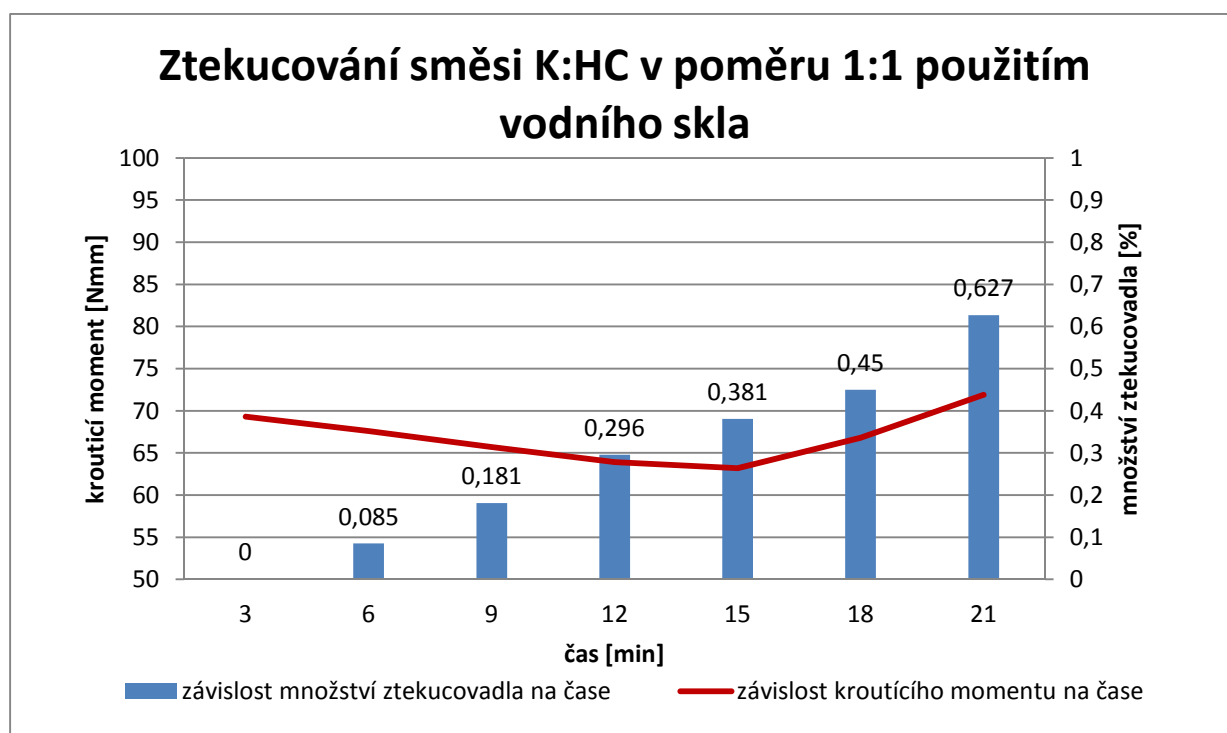
hlinitanový cement – 130g

voda – 260ml (100%)

Tab. č.15: Naměřené hodnoty

Čas [min]	Rychlost otáček [ot/min]	Dávka ztekucovadla: vodní sklo [g]	Krouticí moment [Nmm]	Celkové množství ztekucovadla [%]
3	100	0	69,3	0
6		0,22	67,6	0,085
9		0,25	65,7	0,181
12		0,30	63,9	0,296
15		0,22	63,2	0,381
18		0,31	66,8	0,450
21		0,33	71,9	0,627

Graf č. 4: Grafické znázornění optimální dávky ztekucovadla



b) Směs kaolinu a hlinitanového cementu v poměru 1:1

Použité ztekucovadlo: soda

Navážka směsi: kaolin – 130g

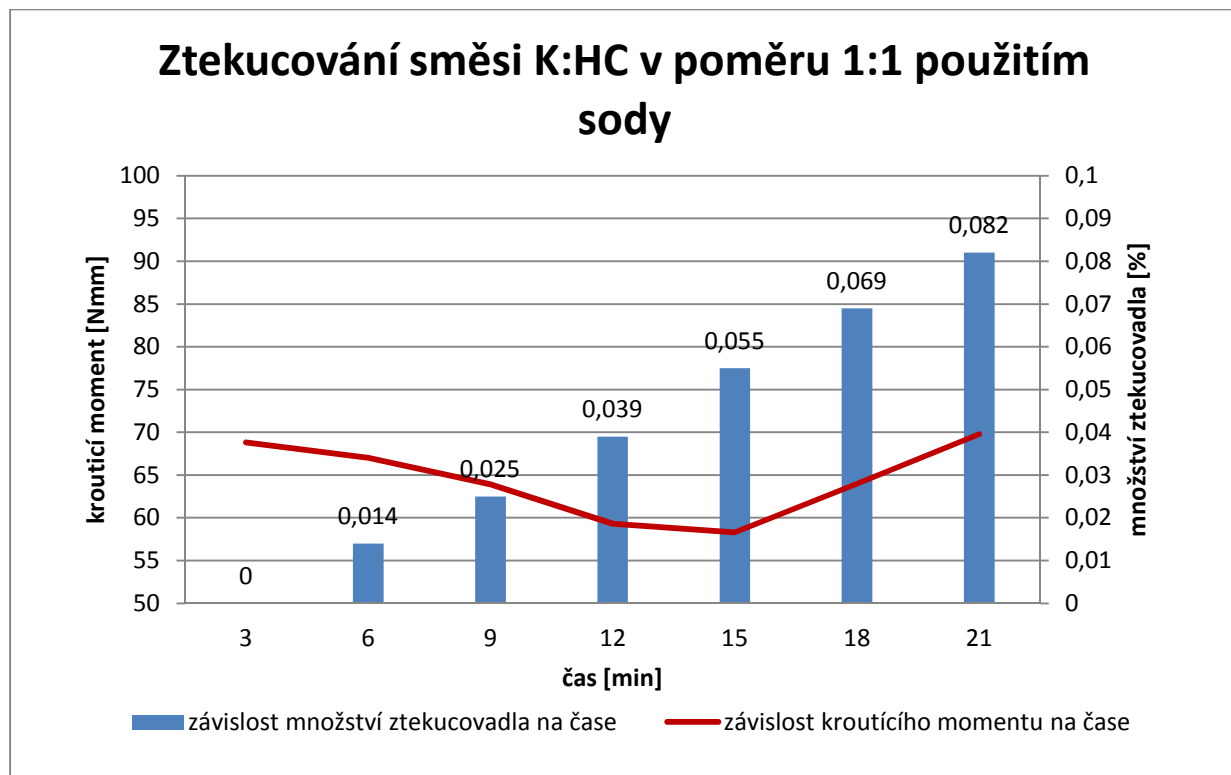
Hlinitanový cement – 130g

Voda – 260ml (100%)

Tab. č.16: Naměřené hodnoty

Čas [min]	Rychlost otáček [ot/min]	Dávka ztekucovadla: soda [g]	Krouticí moment [Nmm]	Celkové množství ztekucovadla [%]
3	100	0	68,8	0
6		0,0354	67,0	0,014
9		0,0301	63,9	0,025
12		0,0382	59,3	0,039
15		0,0391	58,3	0,055
18		0,0354	64,0	0,069
21		0,0348	69,8	0,082

Graf č. 5: Grafické znázornění optimální dávky ztekucovadla



c) Směs kaolinu a hlinitanového cementu v poměru 1:1

Použité ztekucovadlo: HMFS (hexametafosforečnan sodný)

Navážka směsi: kaolin – 130g

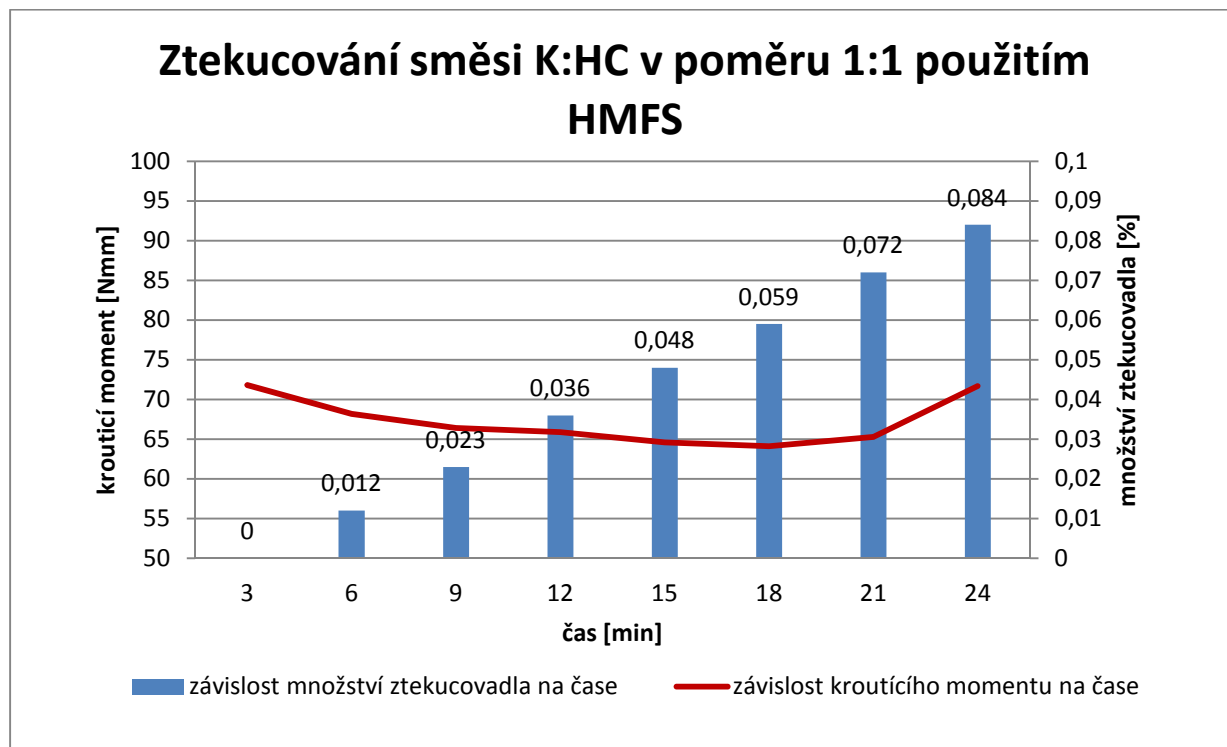
Hlinitanový cement – 130g

Voda – 260ml (100%)

Tab. č.17: Naměřené hodnoty

Čas [min]	Rychlost otáček [ot/min]	Dávka ztekucovadla: HMFS [g]	Krouticí moment [Nmm]	Celkové množství ztekucovadla [%]
3	100	0	71,8	0
6		0,0312	68,2	0,012
9		0,0298	66,4	0,023
12		0,0319	65,9	0,036
15		0,0323	64,6	0,048
18		0,0306	64,1	0,059
21		0,0315	65,3	0,072
24		0,0308	71,7	0,084

Graf č. 6: Grafické znázornění optimální dávky ztekucovadla



d) Směs kaolinu a hlinitanového cementu v poměru 2:1

Použité ztekucovadlo: vodní sklo

Navážka směsi: kaolin – 180g

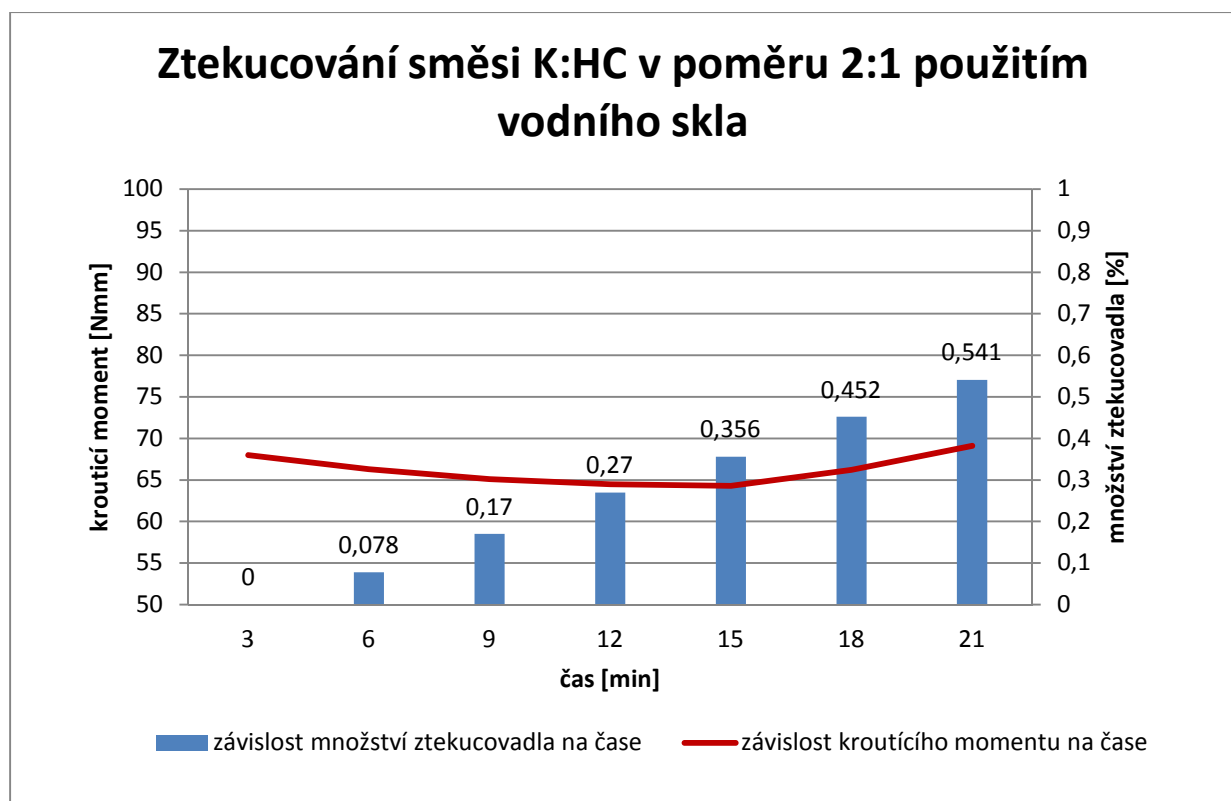
Hlinitanový cement – 90g

Voda – 330ml (110%)

Tab. č.18: Naměřené hodnoty

Čas [min]	Rychlost otáček [ot/min]	Dávka ztekucovadla: vodní sklo [g]	Krouticí moment [Nmm]	Celkové množství ztekucovadla [%]
3	100	0	68,0	0
6		0,21	66,3	0,078
9		0,25	65,1	0,170
12		0,27	64,5	0,270
15		0,23	64,3	0,356
18		0,26	66,2	0,452
21		0,24	69,1	0,541

Graf č. 7: Grafické znázornění optimální dávky ztekucovadla



e) Směs kaolinu a hlinitanového cementu v poměru 2:1

Použité ztekucovadlo: soda

Navážka směsi: kaolin – 180g

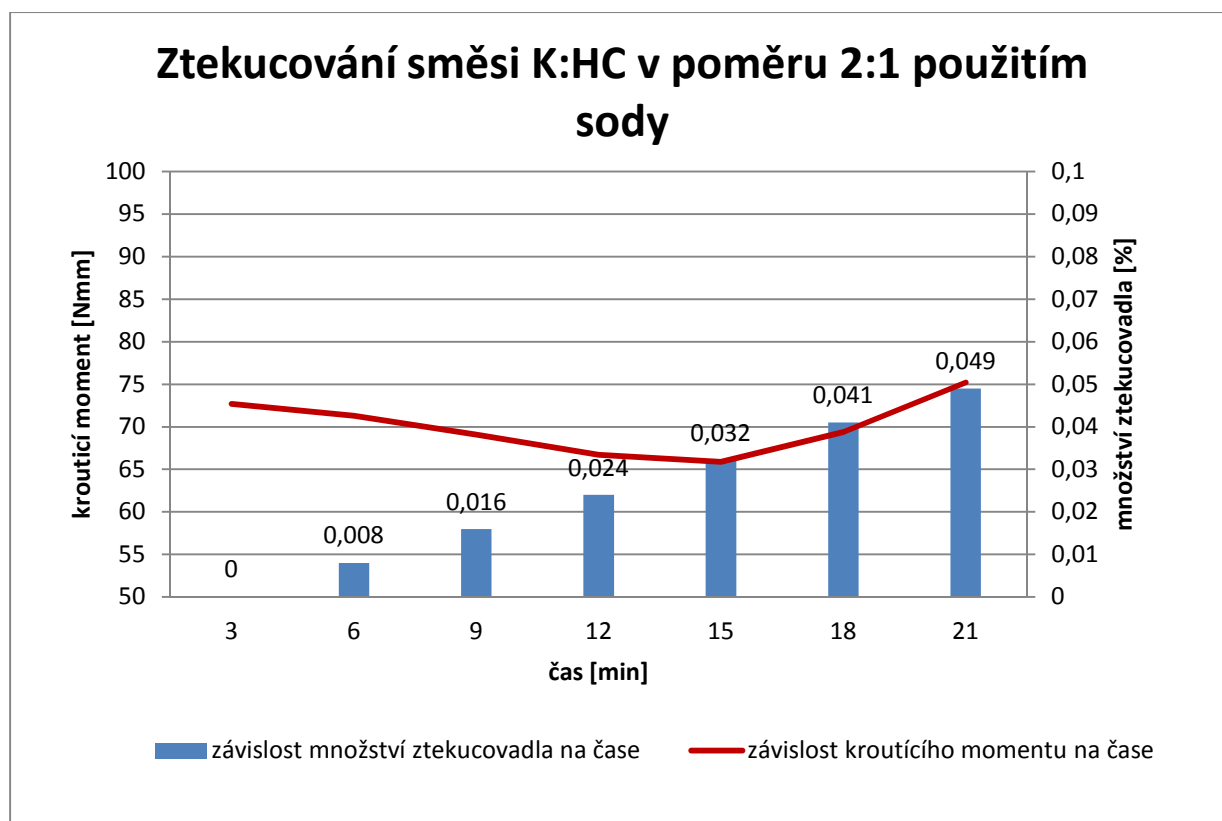
Hlinitanový cement – 90g

Voda – 330ml (110%)

Tab. č.19: Naměřené hodnoty

Čas [min]	Rychlost otáček [ot/min]	Dávka ztekucovadla: soda [g]	Krouticí moment [Nmm]	Celkové množství ztekucovadla [%]
3	100	0	72,7	0
6		0,0213	71,3	0,008
9		0,0229	69,1	0,016
12		0,0206	66,7	0,024
15		0,0219	65,9	0,032
18		0,0228	69,4	0,041
21		0,0225	75,2	0,049

Graf č. 8: Grafické znázornění optimální dávky ztekucovadla



f) Směs kaolinu a hlinitanového cementu v poměru 2:1

Použité ztekucovadlo: HMFS (hexametafosforečnan sodný)

Navážka směsi: kaolin – 180g

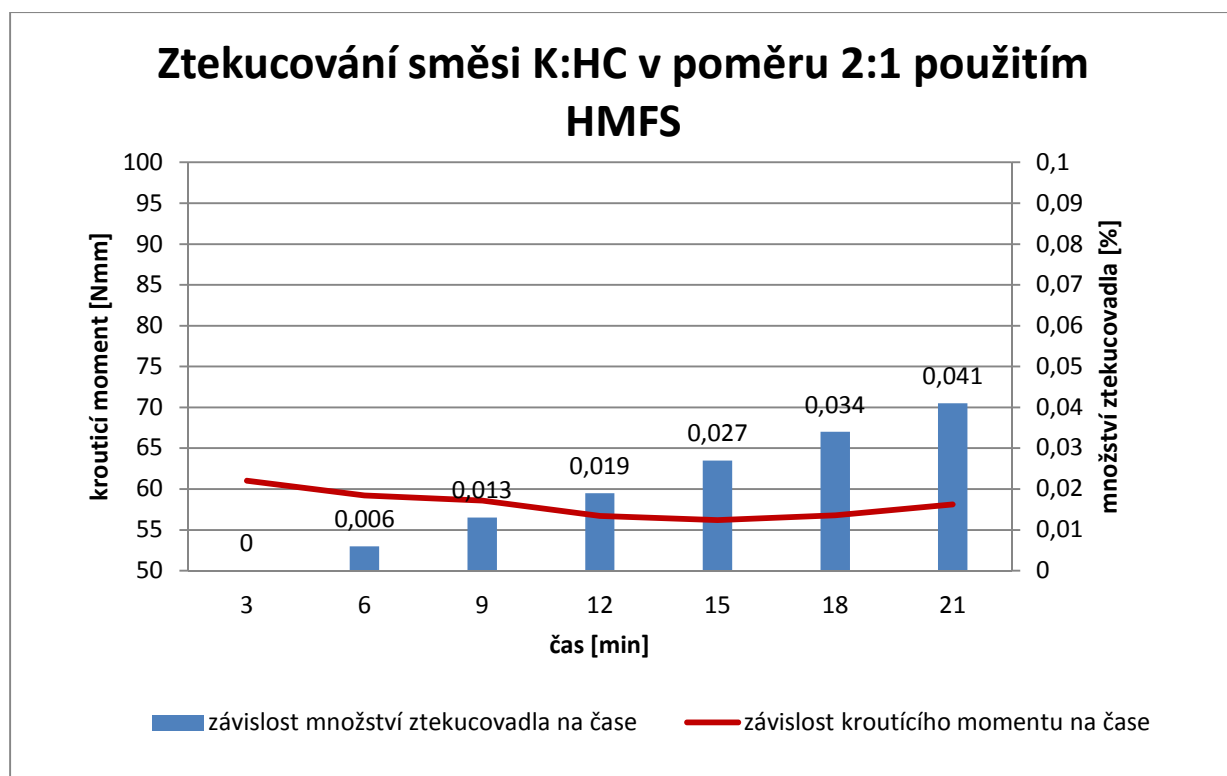
Hlinitanový cement – 90g

Voda – 330ml (110%)

Tab. č.20: Naměřené hodnoty

Čas [min]	Rychlost otáček [ot/min]	Dávka ztekucovadla: HMFS [g]	Krouticí moment [Nmm]	Celkové množství ztekucovadla [%]
3	100	0	61,0	0
6		0,0156	59,2	0,006
9		0,0182	58,6	0,013
12		0,0190	56,7	0,019
15		0,0196	56,2	0,027
18		0,0184	56,8	0,034
21		0,0206	58,1	0,041

Graf č. 8: Grafické znázornění optimální dávky ztekucovadla



g) Směs kaolinu a hlinitanového cementu v poměru 1:2

Použité ztekucovadlo: vodní sklo

Navážka směsi: kaolin – 105g

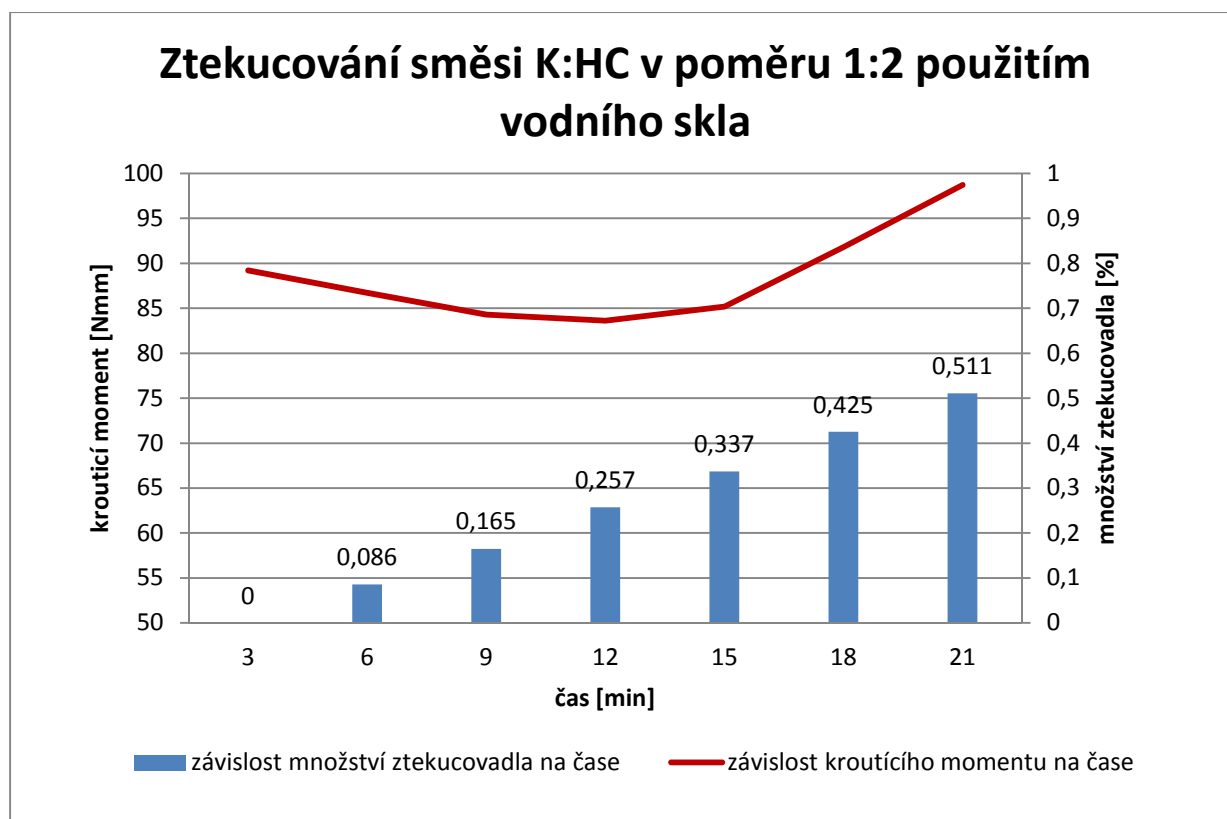
Hlinitanový cement – 210g

Voda – 315ml (100%)

Tab. č.21: Naměřené hodnoty

Čas [min]	Rychlost otáček [ot/min]	Dávka ztekucovadla: vodní sklo [g]	Krouticí moment [Nmm]	Celkové množství ztekucovadla [%]
3	100	0	89,2	0
6		0,27	86,7	0,086
9		0,25	84,3	0,165
12		0,29	83,6	0,257
15		0,25	85,2	0,337
18		0,28	91,8	0,425
21		0,27	98,7	0,511

Graf č. 9: Grafické znázornění optimální dávky ztekucovadla



h) Směs kaolinu a hlinitanového cementu v poměru 1:2

Použité ztekucovadlo: soda

Navážka směsi: kaolin – 105g

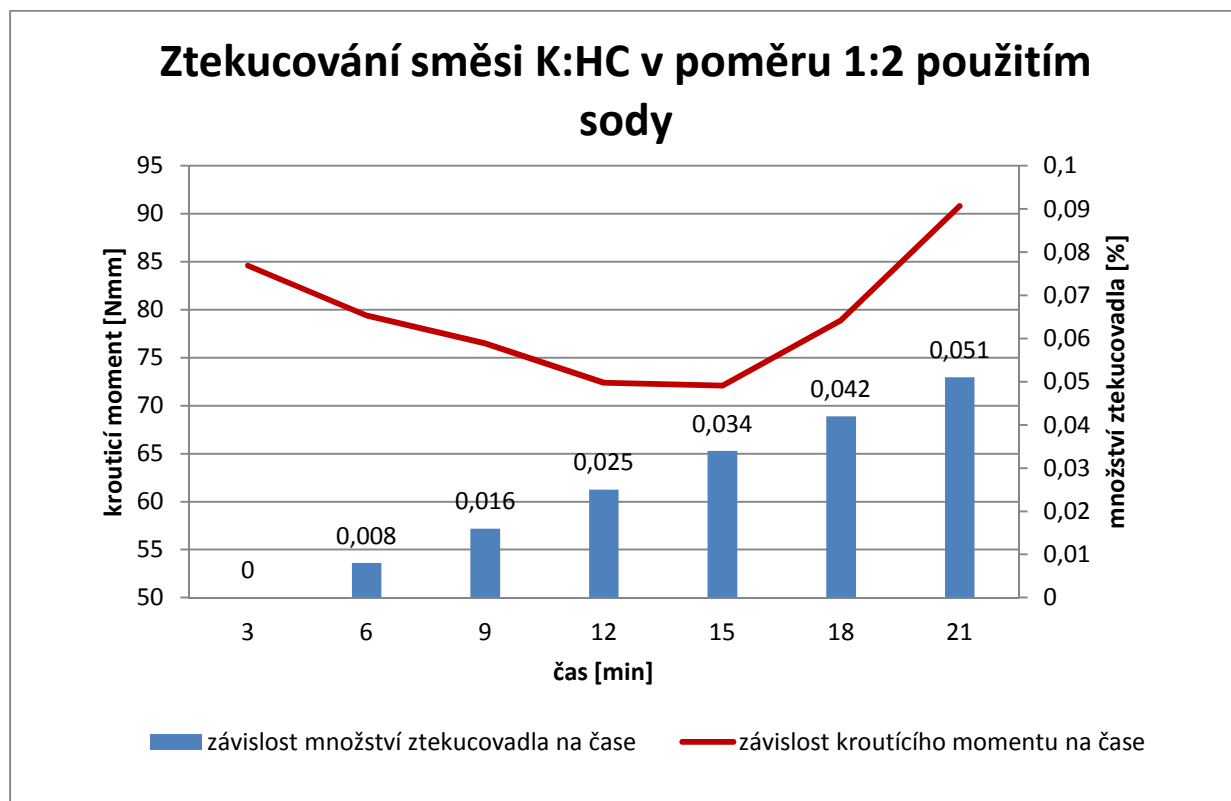
Hlinitanový cement – 210g

Voda – 315ml (100%)

Tab. č.22: Naměřené hodnoty

Čas [min]	Rychlost otáček [ot/min]	Dávka ztekucovadla: soda [g]	Krouticí moment [Nmm]	Celkové množství ztekucovadla [%]
3	100	0	84,6	0
6		0,0267	79,4	0,008
9		0,0245	76,5	0,016
12		0,0286	72,4	0,025
15		0,0259	72,1	0,034
18		0,0261	78,9	0,042
21		0,0283	90,8	0,051

Graf č. 10: Grafické znázornění optimální dávky ztekucovadla



i) Směs kaolinu a hlinitanového cementu v poměru 1:2

Použité ztekucovadlo: HMFS (hexametafosforečnan sodný)

Navážka směsi: kaolin – 105g

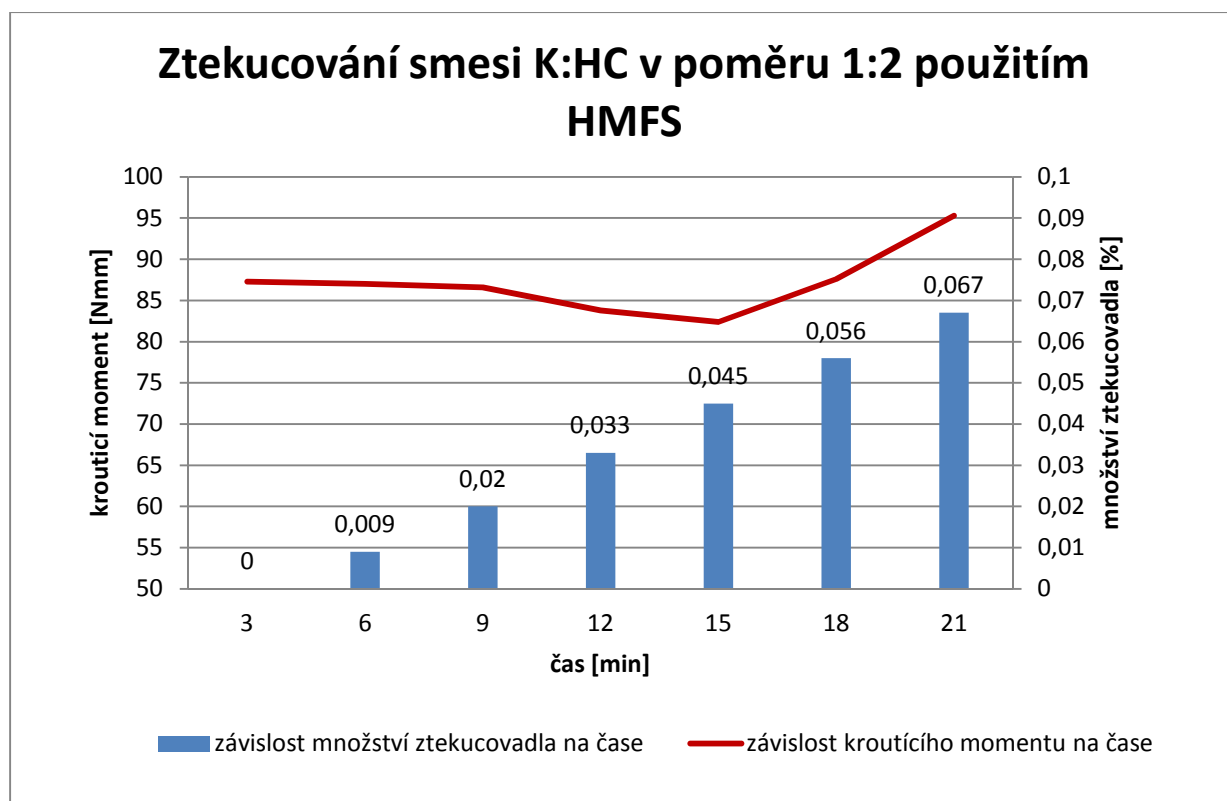
Hlinitanový cement – 210g

Voda – 315ml (100%)

Tab. č.23: Naměřené hodnoty

Čas [min]	Rychlost otáček [ot/min]	Dávka ztekucovadla: HMFS [g]	Krouticí moment [Nmm]	Celkové množství ztekucovadla [%]
3	100	0	87,3	0
6		0,0287	87,0	0,009
9		0,0356	86,6	0,020
12		0,0402	83,8	0,033
15		0,0388	82,4	0,045
18		0,0331	87,6	0,056
21		0,0344	95,3	0,067

Graf č. 11: Grafické znázornění optimální dávky ztekucovadla



j) Směs kaolinu a hlinitanového cementu v poměru 1:1

Použité ztekucovadlo: Melment F10

Navážka směsi: kaolin – 130g

Hlinitanový cement – 130g

Voda – 260ml (100%)

Tab. č.24: Naměřené hodnoty

Čas [min]	Rychlost otáček [ot/min]	Dávka ztekucovadla: F10 [g]	Krouticí moment [Nmm]	Celkové množství ztekucovadla [%]
3	100	0	63,0	0
6		0,0377	64,1	0,015
9		0,0348	64,9	0,028
12		0,0350	65,7	0,041

k) Směs kaolinu a hlinitanového cementu v poměru 2:1

Použité ztekucovadlo: Melment F10

Navážka směsi: kaolin – 180g

Hlinitanový cement – 90g

Voda – 330ml (110%)

Tab. č.25: Naměřené hodnoty

Čas [min]	Rychlost otáček [ot/min]	Dávka ztekucovadla: F10 [g]	Krouticí moment [Nmm]	Celkové množství ztekucovadla [%]
3	100	0	65,1	0
6		0,0358	65,5	0,013
9		0,0355	66,0	0,026
12		0,0372	66,3	0,040

l) Směs kaolinu a hlinitanového cementu v poměru 1:2

Použité ztekucovadlo: Melment F10

Navážka směsi: kaolin – 105g

Hlinitanový cement – 210g

Voda – 315ml (100%)

Tab. č.26: Naměřené hodnoty

Čas [min]	Rychlost otáček [ot/min]	Dávka ztekucovadla: F10 [g]	Krouticí moment [Nmm]	Celkové množství ztekucovadla [%]
3	100	0	72,3	0
6		0,0330	72,5	0,010
9		0,0335	73,8	0,021
12		0,0381	74,7	0,033

4.4. Diskuse výsledků

Byly odzkoušené ztekucovadla: vodní sklo, soda a hexametafosforečnan sodný (HMFS). Přehled optimálních dávek ztekucovadla na směs kaolinu a hlinitanového cementu je znázorněno v tabulce č.27.

Tab. č.27: Přehled optimálních dávek ztekucovadla

Směs kaolinu a hlinitanového cementu v poměru:	Optimální dávka ztekucovadla [%]		
	Vodní sklo	soda	HMFS
1:1	0,381	0,055	0,059
2:1	0,356	0,032	0,027
1:2	0,257	0,034	0,045

Vodní sklo mělo největší účinek na směs s vyšším podílem hlinitanového cementu. Naopak u sody a HMFS byla účinnost největší u směsi s vyšším podílem kaolinu. Bylo taky zkoušené ztekucovadlo Melment F10. Toto ztekucovadlo dobře funguje na hlinitanový cement, ale na směs kaolin a hlinitanový cement nemělo výrazný vliv.

4.5. Závěr

V bakalářské práci jsou shrnuté základní informace k hlinitanovému cementu a úvod do keramiky. Práce se důkladněji zabývá interakcí hlinitanového cementu s vodou a kaolinu s vodou. Je zde popsán vznik a výroba jednotlivých surovin a jejich vlastnosti. Zmíněno je také vytváření výrobků a jejich využití. Také byly navrženy způsoby měření reologických vlastností pro plastické těsto a lící břečku.

V experimentální části byly testovány ztekucovadla a zjišťovala se jejich optimální dávka na směs kaolinu a hlinitanového cementu. Byly odzkoušené ztekucovadla pro cementové a keramické suspenze. Ztekucovadlo určené pro cementové pasty nijak neovlivnilo reologii směsi kaolinu a hlinitanového cementu. Ztekucovadla pro keramické suspenze, vodní sklo, soda a hexametafosforečnan sodný, zabíraly dobře a jejich optimální dávka se pohybuje v rozmezí 0,027 – 0,381%.

Seznam použité literatury

- [1] Příručka technologa. In: [Http://www.heidelbergcement.com/](http://www.heidelbergcement.com/) [online]. 2013 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: http://www.heidelbergcement.com/NR/rdonlyres/3C0A2CE4-C25E-472C-9690-570271F4E311/0/Prirucka_technologa_BETON.pdf
- [2] Hlinitanový cement jako pojivo konstrukčního betonu. <Http://www.betontks.cz/> [online]. 2007 [cit. 2015-03-09]. Dostupné z: <http://www.betontks.cz/casopis/2007-3/48.pdf>
- [3] Calcium aluminates technology for refractories. <Http://www.secar.net/> [online]. 2011 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: <http://www.secar.net/IN-Calcium-aluminates-technology>
- [4] SZKLORZOVÁ, Halina a Staněk THEODOR. Vlastnosti směsi portlandského a hlinitanového cementu. In: <Www.vustah.cz> [online]. 2007 [cit. 2015-03-09]. Dostupné z: <http://slideplayer.cz/slide/2319424/>
- [5] HEWLETT, Peter. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2003. ISBN 0080535410.
- [6] *Advanced Concrete Technology 1*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2003. ISBN 0080489982.
- [7] VALENTA, Ladislav. *Keramická příručka*. Trutnov: Vydavatelství technické literatury, 1999. ISBN 978-80-86821-56-7.
- [8] HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDÖRFER. *Technologie keramiky*. Praha: Vega, 2000. ISBN 80-900860-6-3.
- [9] *Stavebné látky*. Bratislava: Alfa, 1984. ISBN 63-552-84.
- [10] Sedlecký kaolin. <Www.sedlecky-kaolin.cz> [online]. 2008 [cit. 2015-03-20]. Dostupné z: <http://www.sedlecky-kaolin.cz/cz/vyrobky-a-sluzby/parametry-kaolinu.htm#srovnani>
- [11] Silika. <Www.silika.cz> [online]. 2010 [cit. 2015-03-20]. Dostupné z: <http://www.silika.cz/index.php/cs/obsah/20-4-2012/74-keramicke-suroviny>
- [12] Postupy při přípravě hmot, vytváření litím, příprava těsta. <Www.keramost.cz> [online]. 2006 [cit. 2015-03-21]. Dostupné z: <http://www.keramost.cz/dokumenty/ztekuceni-hmot-cz.pdf>

- [13] MALKIN, Aleksandr. *Rheology: Concepts, Methods & Applications*. london: ChemTec Publishing, 2006. ISBN 9781895198331.
- [14] STRUBLE, Leslie a Xihuang JI. *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology: Principles, Techniques and Applications: Rheology*. California: Elsevier, 2000. ISBN 9780815517382.
- [15] WEIN, Ondřej. *Úvod do reologie*. Brno: Malé centrum, 1996. ISBN 9788023809282.
- [16] Cs.wikipedia.org. *Wikipedia* [online]. 2015 [cit. 2015-03-28]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Reologie>
- [17] MEZGER, Thomas. *The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers*. berlin: Vincentz Network GmbH & Co KG, 2006. ISBN 9783878701743.
- [18] Google. *Www.google.com* [online]. - [cit. 2015-03-28]. Dostupné z: http://www.aptfirst.com/graphics_temp/Flow%20Types_96dpi_350pix.jpg
- [19] *Vysokohodnotný beton*. Praha: Informační centrum ČKAIT, 2005. ISBN 9788086769394.
- [20] KOLÁŘ, Karel a Pavel REITERMAN. *Betonujeme svépomocí*. Praha: Grada Publishing a.s., 2010. ISBN 9788024732480.
- [21] LOOTENS, D. Yield stress during setting of cement pastes from penetration tests. *Cement and concrete Research*. 2009, č. 39.
- [22] LEEMAN, Andreas. The effect of viscosity modifying agents on mortar and concrete. *Cement and Concrete Composites*. 2007, č. 29.
- [23] Helago. *Helago-cz s.r.o.* [online]. 2002 [cit. 2015-03-30]. Dostupné z: <http://www.helago-cz.cz/set/poharek-vytokovy-forduv-kelimek/>
- [24] SOKOLÁŘ, R., L. NEVŘINOVÁ, L. VODOVÁ a S. GRYGAROVÁ. *Žárovzdorné jíly v ČR a metodika posuzování jejich vlastností*. Brno: CERM, 2012. ISBN 978-80-7204-817-5.
- [25] Anderen ltd. [Http://www.ceramictestingequipment.co.uk/](http://www.ceramictestingequipment.co.uk/) [online]. 2009 [cit. 2015-04-11]. Dostupné z: <http://www.ceramictestingequipment.co.uk/product.php?product=129>