ŠTÚDIUM PRÍČINY ČERVENÉHO SFARBENIA ČREPOVEJ HMOTY KERAMICKY PÁLENÝCH STAVEBNÍN

LADISLAV HÍVEŠ

Chemicko-technologická fakulta SVŠT, Bratislava

Došlo 8. 6. 1973

Článok je venovaný k 60. narodeninám Doc. Ing. Juraja Rybu

Vysvetluje sa príčina slabočerveného zafarbenia keramickej črepovej hmoty zistením fázoveho zloženia. Najdený polykomponentný systém je riešený pomocou matematickej rovnice vhodnej pre systém s ľubovolným počtom zložiek. Metóda odvodenia transformačných rovníc použitá v práci je zjednodušená. Pri výpočte konštant s výhodou sa používa jednotkového ako aj nulového koeficienta. Pomocou nich bolo kvantitatívne vyjadrenie fázového zloženia črepu. V dôsledku nízkeho obsahu hematitu a vysokého obsahu minerálov s CaO *nevytvoria sa podmienky pre sýto červenú farbu. Kryštalická fáza črepovej hmoty je tvorená systémom* $S—F—FS—CMS_2—CAS_2—KAS_3$.

ÚVOD

Uvedený problém z hľadiska súčasných tendencií výskumu silikátovej chémie a technológie je aktuálny. Predkladaná práca rieši otázku sfarbenia črepovej hmoty pomocou štúdia fázových pomerov v črepovej hmote po stránke kvalitatívnej i kvantitatívnej.

Keramické stavebné tvarovky bývajú zväčša pálené v teplotnom intervale 920—1040 °C. To značí, že v črepovej hmote stavebnín najdený polykomponentný systém nachádza sa v oblasti solidusovej teploty čo znamená, že tu nedošlo ešte k rovnováhe fáz a preto takého hmoty vykazujú väčší počet fáz akoby vykazovali za dosiahnutia rovnováhy. Pri fázových rovnováhach grafické znázornenie viac ako trojzložkových systémov je veľmi obtiažne. Päť a viaczložkové sústavy vylučujú použitie geometrických metód a pre tieto prípady zavádza sa analytický spôsob riešenia sústavy.

V predkladanej práci najdený polykomponentný systém črepovej hmoty je študovaný RTG-difrakčnou metódou, mikroskopicky a kvantitatívne vyjadrenie fáz sa prevádza matematickou analýzou. Pre výpočet použila sa Heathova rovnica, ktorá má nasledujúci tvar (1):

$$X = T\,(c_1A_1 + c_2A_2 + c_3A_3 + \ldots\ldots c_nA_n), \qquad (1)$$

kde X = percentuálny podiel vzniknutej fázy,
$A_1, A_2, A_3 \ldots A_n$ = percentuálne podiely primárnych zložiek systému
$T, c_1, c_2, c_3, \ldots c_n$ = konštanty.

Rovnica je všeobecná a môže sa použiť pre systémy s ľubovoľným počtom zložiek.

Po matematickej úprave rovnicu môžeme napísať v nasledujúcom tvare:

$$X = T(A_1 + b_1A_2 + b_2A_3 + b_3A_4 + \ldots b_{n-1}A_n). \quad (2)$$

Je treba uviesť, že rovnica nepredpovedá ani neurčuje konečné produkty, ale pomocou nej možno kvantitatívne vyjadriť prítomnosť kryštalických fáz v črepovej hmote po ich predchádzajúcom kvalitatívnom stanovení.

Problém tekutej fázy v keramickej črepovej hmote ako aj mechanizmus reakcií v tuhom stave sa v práci neriešia. Budú však predmetom ďalšieho štúdia.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Skúmaná keramická surovina je plastický šedý íl a ostrivo piesok.

Makroskopickým štúdiom možno v surovine pozorovať kremenný piesok, lignitické častice, navetralé živce, uhličitany. Povaha zeminy je slepencovitá, drviteľnosť priemerná, rozpojivosť s vodou stredná.

Tabulka I

Granulometrický rozbor suroviny

Č. sita	Šedý íl podiel zeminy na site v %	Podiel piesku na site v %
0,5	0,7	11,4
0,2	0,4	48,7
0,09	1,1	32,4
0,06	0,5	2,3
pod 0,06	97,3	5,1

Z tabuľky vyplýva značná jemnosť keramických surovín najmä ílu, čo upozorňuje na veľkú plasticitu.

Tabulka II

Chemický rozbor základných surovín

Zložka	Šedý íl	Ostrivo	Zložka	Šedý íl	Ostrivo
Str. žíh.	17,41	0,95	CaO	11,50	0,16
SiO_2	43,44	89,08	MgO	3,28	stopy
Al_2O_3	15,40	5,47	K_2O	1,53	2,84
Fe_2O_3	5,24	0,87	Na_2O	0,10	0,40
TiO_2	0,39	0,75	SO_3	1,70	stopy

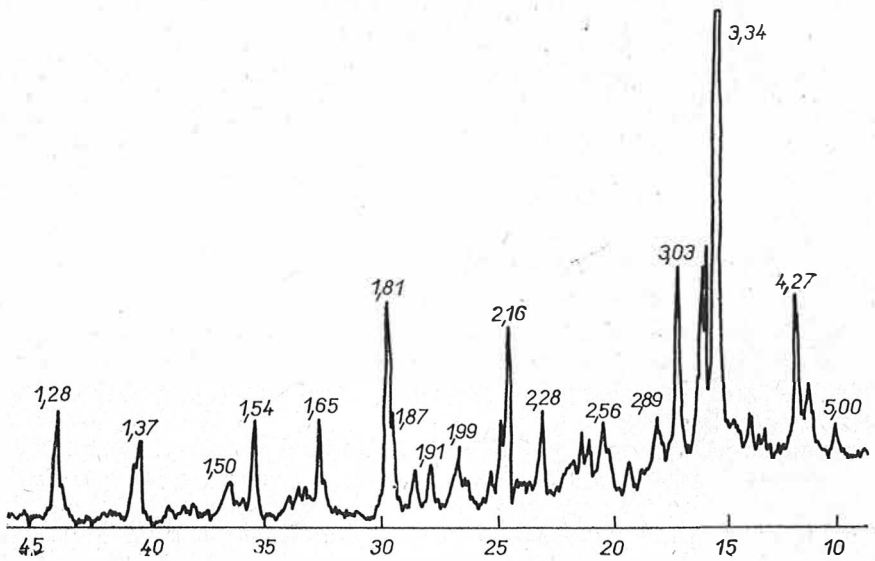
Z chemických rozborov vyplýva, že šedý íl obsahuje vyššie percento CaO, ktoré je v zemine jemne rozptýlené. Kremičitý piesok sa javí ako vyhovujúce ostrivo.

Fyzikálno-chemický a mineralogický rozbor zeminy

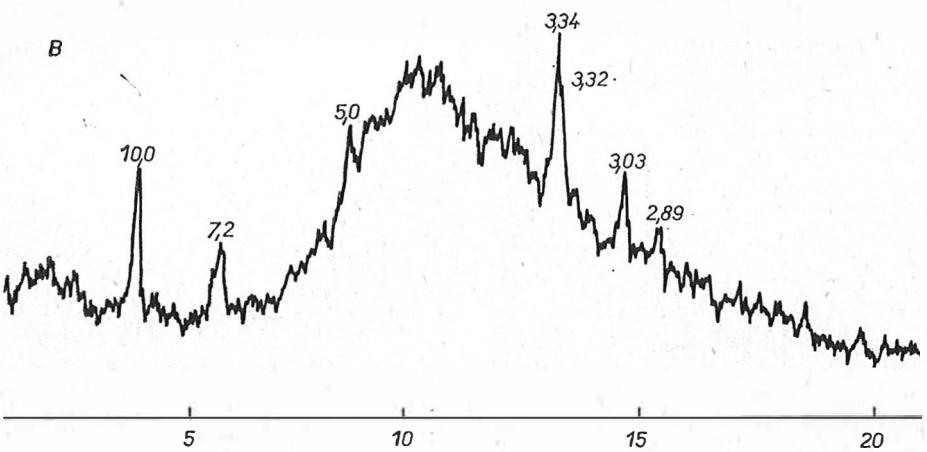
Pre uvedené analýzy boli použité nasledovné metódy:
1. röntgenografické,
2. metóda termickej analýzy,
3. optické metódy.

Štúdium rtg. analýz bolo prevádzané prístrojom Mikrometa II s goniometrom. Použité žiarenie CuK_{α}.

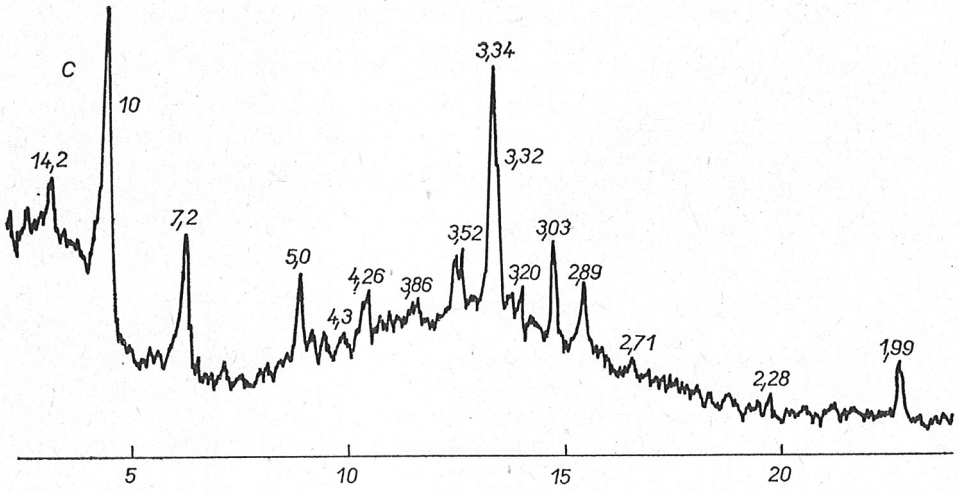
Na obr. 1 je rtg. záznam A.



Obr. 1. RTG záznam „A" celkovej suroviny.



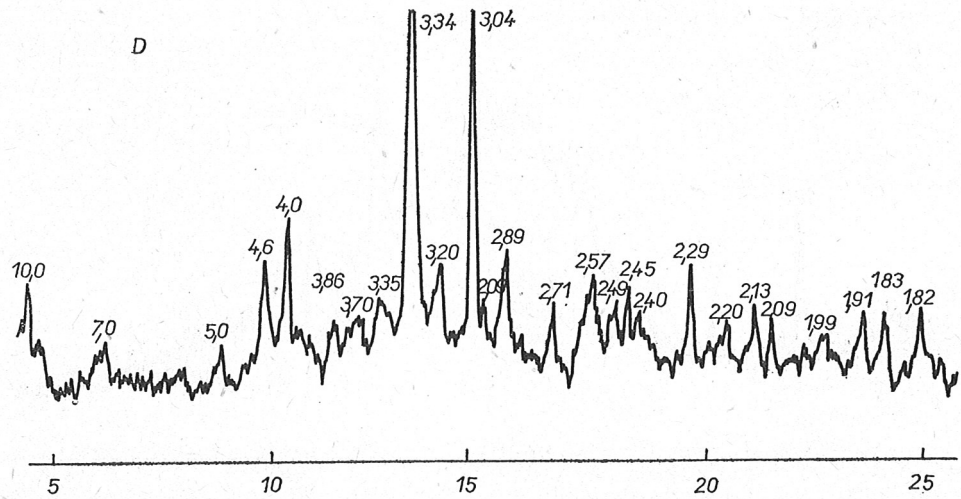
Obr. 2. RTG záznam „B" jemné frakcie suroviny skúšané s glycerínom.



Obr. 3. RTG záznam „C" jemné frakcie orientované vo vode.

Záznam A predstavuje celkovú surovinu. Obr. 2 (Záznam B) jej jemnú frakciu skúšanú s glycerínom. Obr. 3 (Záznam C) jemnú frakciu orientovanú vo vode. Obr. 4 (Záznam D) jemnú frakciu neorientovanú. Obr. 5 (Záznam E) vypálenú črepovú hmotu.

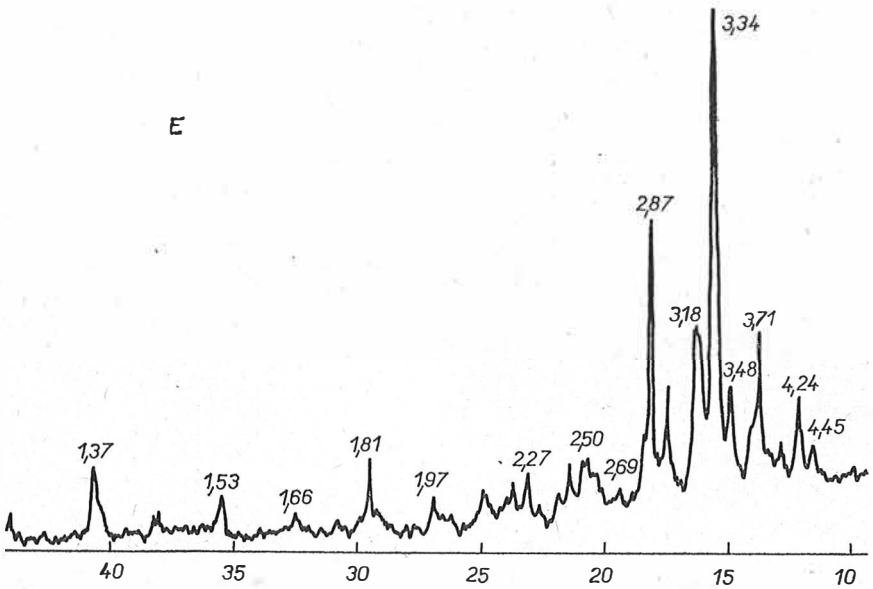
Z uvedených záznamov je vidieť, že rtg. štúdiom suroviny, pre posúdenie ílovitej substancie prevádzané metódou smiešaných štruktúr (2), boli najdené nasledovné minerály: kremeň, uhličitany, živce, pyrit a v najjemnejších podieloch ide o smiešanú štruktúru iliticko-kaolinitickú s malým množstvom montmorillonitu.



Obr. 4. RTG záznam „D" jemné frakcie neorientované.

Štúdium suroviny pomocou termickej analýzy

Uvedenému štúdiu bola podrobená základná surovina a jej podiely, ktoré sú uvedené v tab I. Práce boli vykonané na derivatografe MLR. Na obr. 6 je derivatografický záznam základnej suroviny. Keďže je dostatočne preukazný, záznamy z jednotlivých frakcií neuvádzam. Obrázok 6 poukazuje na tehliarsku zeminu s organickými látkami, s nízkym obsahom pyritu i dolomitu a s vyšším obsahom kalcitu, exotermná výchylka s maximom pri 920 °C charakterizuje kryštalizáciu nových väzieb.



Obr. 5. RTG záznam „E" vypálenej črepovej hmoty.

Mikroskopický rozbor suroviny

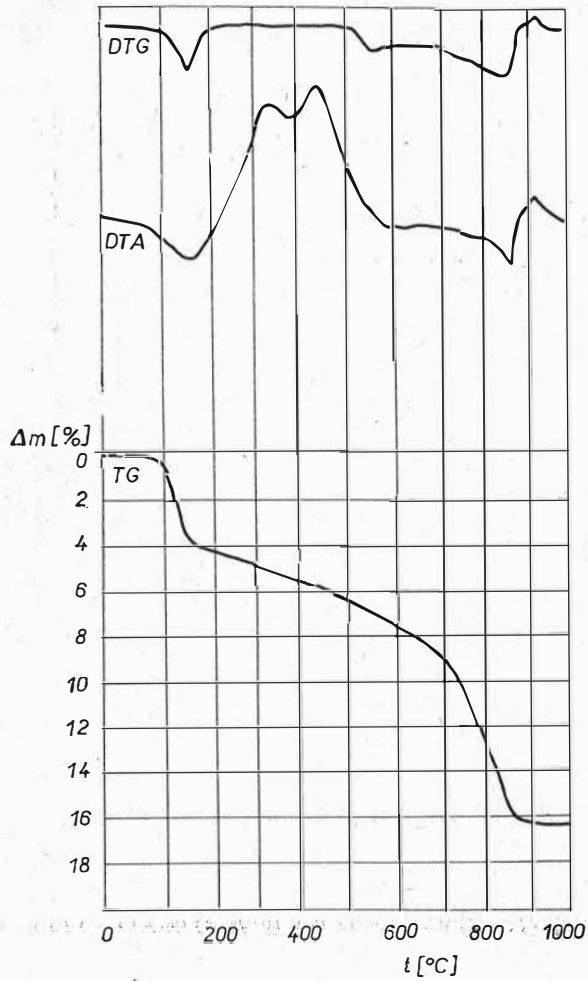
Mikroskopické štúdium suroviny prevádzalo sa jednak polarizačným mikroskopom, jednak elektrónovým mikroskopom. Ukázalo, že surovina obsahuje kremeň, muskovit, klacit, pyrit a v ílovitej časti ako je to zrejme z elektromikroskopického obraz. 7 illit i kaolinit [3].

Fyzikálne vlastnosti cesta

Po rozomletí suroviny a preosiati cez sito 144 ok/cm² previedla sa surovina v keramické cesto. Po preskúšaní viacerých pomerov zmesí piesku a zeminy ako vyhovujúca zmes ukázala sa 7 váhových dielov zeminy a 2,5 dielov piesku. Pripravené cesto na ohmat i vzhľad javilo sa mastné, lesklé, hrudkovitosť ani pieskovitosť nevykazovalo. Doba odleženia činila 4 dni. Číslo plastičnosti podľa Riekeho činilo 12,8. Vyformované skúšobné telieska mali rozmery 8,5 × 4 × 2 cm.

Výpal suroviny

Po vysušení tvarovky boli podrobené výpalu. Technologický režim výpalu bol vedený zo zreteľom na poznané minerály v surovine. Keramické skúšobné telieska v počte pre každú teplotu po 15 kusov boli vypálené na teplotu 920



Obr. 6. Derivatografický záznam celkovej suroviny.

960 a 1040 °C. Keďže najlepšie výsledky vykazovali tvarovky z výpalu 960 °C len tieto boli podrobené chemickým, fyzikálno-chemickým i technologickým skúškam. Z technologických skúšok priemerné získané hodnoty udáva tab. III.

Z uvedených hodnôt je možno usúdiť, že ide o bežnú tehliarsku črepovú hmotu. Uvedený črep má farbu krémovú so žltooranžovým nádychom.

Chemická analýza ukazuje, že pri uvedenej keramickej črepovej hmote jedná sa o štúdium polykomponentnej sústavy.

Tabulka III

Vzlínavosť po 90 min.	56 mm
Nasiakavosť v % váhová	15,1
Objemová hmotnosť	1,9 g/ccm

Tabulka IV

Chemický rozbor skúmanej črepovej hmoty

SiO_2	63,95	CaO	9,84
Al_2O_3	14,55	MgO	2,39
Fe_2O_3	3,06	K_2O	2,15
FeO	2,71	Na_2O	0,15
TiO_2	0,54	SO_3	0,39

Fázové zloženie črepovej hmoty

Zloženie črepovej hmoty študovalo sa pomocou rtg mikroskopickej a matematickej analýzy. Difrakčný záznam „E" skúmanej črepovej hmoty na obr. 5 poukazuje na prítomnosť nasledovných minerálov: kremeň, anortit, hematit, hypersten, diopsit, ortoklas. Obr. 8 znázorňuje výbrus zo základnej črepovej hmoty. Ako z obr. vyplýva základnú črepovú hmotu možno charakterizovať ako jemnozrnnú až celistvú. Vo výbruse boli zistené nasledovné minerály: živec, hyperstén, kremeň, anortit, malé čierne bodky označujú hematit.

Kvantitatívne vyjadrenie fázového zloženia črepovej hmoty matematickou analýzou

Na základe rtg a mikroskopického štúdia v črepovej hmote zistené minerály majú nasledovné chenické označenie: hematit — Fe_2O_3, hyperstén — $Fe_2(Si_2O_6)$, živec draselný $K(AlSi_3O_8)$, anortit — $Ca(Al_2Si_2O_8)$, diopsid — $CaM(Si_2O_6)$, kremeň — SiO_2.

Z chemického rozboru keramickej črepovej hmoty je vidieť, že percentuálne zastúpenie TiO_2 i Na_2O je nízke preto upustilo sa od štúdia minerálov obsahujúcich tieti kysličníky.

Minerály najdené v skúmanej črepovej hmote pre potrebu matematického výpočtu označme v skrátenej forme nasledovne: S — kremeň, F — hematit, FS — hyperstén, CMS_2 — diopsid, CAS_2 — anortit, KAS_3 — živec draselný. Kysličníky CaO, MgO atď. označme symbolmi C, M atď. S^* je neviazaný kremeň.

Kvantitatívne stanovenie kryštalických fáz prevádza sa rovnicou (2) ako je udaná v teoretickej časti, ktorá určuje vzťah medzi zložkami vstupujúcimi do reakcie počas pálenia a reakciou vzniknutými fázami v systéme. Hodnoty konštant sa vypočítajú pomocou sústavy rovníc. Pri ich výpočte je možno použiť výhodu jednotkového ako aj nulového koeficienta.

Systém nájdených fáz v študovanej črepovej hmote označený v skrátenej forme je nasledovný:

$$S — F — FS — CMS_2 — CAS_2 — KAS_3$$

Z uvedeného sysťému vynechá sa fáza F, ktorá vyjadruje percentuálny obsah hematitu, pretože množstvo tejto fázy rovná sa annalýzou najdenému percentuálnemu množstvu.

Tým sa systém zjednoduší na kvinárny:

$$S — FS — CMS_2 — CAS_2 — KAS_3$$

Minerály v uvedenom systéme obsahujú nasledovné oxydy:

$$SiO_2 — FeO — MgO — CaO — K_2O.$$

Použitím rovnice (2) pre vyššie uvedený päťzložkový systém odvodilo sa nasledovné riešenie:

Pre $FS = 0$ %, kvartérny systém oproti nemu neobsahuje F takže rovnica tohto systému je $F = 0$.

$$FS = T\ (F).$$

Potom pre $FS = 100$ % platí

$$\begin{aligned} 100 &= T\ (54{,}5) \\ \text{čiže } T &= 1{,}8 \\ FS &= 1{,}8\ F. \end{aligned}$$

Pre KAS_3 kvartérny systém proti nemu je $S — FS — CMS_2 — CAS_2$, ktorý neobsahuje K, potom jeho rovnica je

$$\begin{aligned} K &= 0 \\ \text{teda } KAS_3 &= T\ (K) \\ \text{a pre } KAS_3 &= 100\ \% \\ \text{je } 100 &= T\ (16{,}9) \\ \text{je } 100 &= T\ (16{,}9) \\ T &= 5{,}9 \end{aligned}$$

a dostávame rovnicu

$$KAS_3 = 5{,}9\ K. \tag{4}$$

Podobne pre CMS_2 kvartérny systém proti CMS_2 je $S — FS — CAS_2 — KAS_3$ neobsahuje M, potom má rovnicu $M = 0$,

$$\begin{aligned} \text{teda } CMS_2 &= T(M) \\ \text{pre } CMS_2 &= 100\% \\ 100 &= \mathrm{T}(18{,}6), \\ T &= 5{,}3, \\ CMS_2 &= 5{,}3\ M. \end{aligned} \tag{5}$$

Pre CAS_2 je potrebné vypočítať z CMS_2 percentuálny obsah C. K tomu použijeme rovnicu

$$\begin{aligned} 5{,}3\ M &= 100\ \% \text{ z toho} \\ 25{,}9\ \% &= \mathrm{C} \text{ a to činí } 3{,}29\ \%. \end{aligned}$$

Analýzou črepovej hmoty najdený obsah C = 9,48 % — 3,29 % = 6,55 % C pre CAS_2.

Potom pre CAS_2 platí keď $CAS_2 = 0$ %

$$C = 0,$$
$$CAS_2 = T\ (C)$$
$$\text{pre } CAS_2 = 100\ \%$$
$$100 = T\ (20{,}1)$$
$$T = 4{,}97.$$

Rovnica pre percentuálny obsah CAS_2 v skúmanej črepovej hmote je

$$CAS_2 = 4{,}97\ C. \tag{6}$$

Pre zistenie obsahu kremeňa v skúmanom kvinárnom systéme je potrebné určiť konštanty, ktorých hodnoty môžeme vyriešiť pomocou sústavy rovníc. Tento systém s výhodou môžem napísať ako dva ternárne systémy.

I. $S - FS - CMS_2$,
II. $S - CAS_2 - KAS_3$.

V oboch systémoch s výhodou budem voliť koeficient pri S ako jednotkový. Okrem toho v prvom systéme volím koeficient pri C ako nulový kým v druhom pri A ako nulový.

Pre prvý systém platí

$$S + b_1F + b_2M + b_3C = 0$$

Substitúcia FS:

$$b_1\ 54{,}5 + 45{,}5 = 0,$$
$$b_1 = -0{,}83.$$

Substitúcia CMS_2:

$$0 + 18{,}6\ b_2 + 55{,}5 = 0,$$
$$b_2 = -2{,}98.$$

Pre druhý systém:

$$S + b_3C + b_4K + b_5A = 0.$$

Substitúcia CAS_2:

$$b_3\ 20{,}1 + 0 + 43{,}2 = 0,$$
$$b_3 = -2{,}14.$$

Substitúcia KAS_3:

$$b_4\ 16{,}9 + 0 + 64{,}8 = 0,$$
$$b_4 = -3{,}8.$$

Teda

$$\pm \quad S - 0{,}83\ F - 2{,}98\ M - 2{,}14\ C - 3{,}8\ K = 0$$

Pre $S^* = 100$ %

$$100 = T\ (100)$$
$$T = 1$$

Potom $S^* = S - 0{,}83\ F - 2{,}98\ M - 2{,}14\ C - 3{,}8\ K$ (7)

Transformované rovnice pre študovaný systém sú nasledovné:

$$FS = 1{,}8\ (F), \tag{8}$$
$$CMS_2 = 5{,}3\ (M), \tag{9}$$
$$CAS_2 = 4{,}9\ (C), \tag{10}$$
$$KAS_3 = 5{,}9\ (K), \tag{11}$$
$$S^* = S - 0{,}83\ F - 2{,}98\ M - 2{,}14\ C - 3{,}8\ K. \tag{12}$$

Zloženie črepovej hmoty vypočítané na základe transformovaných rovníc činí:

Tabulka V

S	= 32,5 %	kremeň
F	= 3,0 %	hematit
FS	= 4,8 %	hyperstén
CMS_2	= 12,6 %	diopsid
CAS_2	= 32,5 %	anortit
KAS_3	= 12,7 %	dras. živec
	98,19 %	

DISKUSIA

Z experimentálnych výsledkov vyplýva, že študovaná surovina je vhodná pre také výrobky hrubej keramiky, pri ktorých sa nekladú nároky na sýtočervenú farbu črepovej hmoty. Práca ukázala, že malý obsah hematitu 3 % pri vysokom obsahu minerálov s CaO 12,6 % diopsidu a 32,5 % anortitu nevytvárajú podmienky pre sýto červenú farbu. Fázy obsahujúce titan a sodík ako aj tavenina v črepovej hmote neboli študované. V budúcnosti sa mienime zaoberať i týmto problémom. Celková suma kryštalických fáz bola vypočítaná na 98,19 %. Zvolené predpoklady pri použití základnej rovnice sa ukázali správnymi. Rozbor ďalej naznačil, že transformované rovnice nepredpovedajú konečné produkty kryštalizácie, ale pomáhajú v kvantitatívnom určení týchto fáz. V dôsledku nízkeho obsahu hematitu a vysokého obsahu minerálov s CaO vysvetlila sa príčina nedostatočné sýto červeného zafarbenia črepovej hmoty. Črepová hmota pozostáva zo systému $S—F—FS—CMS_2—CAS_2—KAS_3$, pre ktorý boli odvodené a diskutované transformačné rovnice.

ZÁVER

1. Rtg fázovou analýzou, termickou analýzou ako aj optickými metódami identifikovali sa kryštalické fázy jednak v keramickej surovine jednak vo vypálených tvarovkách.
2. Na základe štúdia fázových pomerov v keramickej surovine a črepovej hmote vysvetlila sa príčina slabého červeného zafarbenia keramických výrobkov vypálených zo študovanej keramickej suroviny. Ukázalo sa, že pri oxydačnom výpale prechádza iba časť železa na trojmocnú formu, kým druhá časť ako dvojmocné, ktoré nefarbí na červeno zabudováva sa do minerálu hypersténu. Nízky obsah hematitu pri vysokom obsahu minerálov s CaO nevytvára podmienky pre sýtočervenú farbu v keramickom črepe.
3. Metódou matematickej analýzy odvodili sa transformačné rovnice pre systém $S—F—FS—CMS_2—CAS_2—KAS_3$, ktoré v podstate tvoria kryštalické fázy študovanej črepovej hmoty.

Literatúra

[1] Heath D. L.: J. Am. Cer. Soc. *50*, 40 (1957).
[2] Brown G.: *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. Mineralogic society (clay minerals group), London 1961.
[3] Konta J.: *Jílové minerály Československa*. ČSAV, Praha 1957.
[4] Híveš L.: Vplyv zmeny fázového zloženia pri subsolidusových teplotách na vlastnosti keramického črepu, Zborník prác Chemickotechnologickej fakulty SVŠT, Bratislava 1971.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН КРАСНОЙ ОКРАСКИ ЧЕРЕПКОВОЙ МАССЫ

Ладислав Гивеш

Химико-технологический факультет Словацкого политехнического института

Братислава

Вопрос красной окраски керамического черепка исследуется на основании состава фаз. На основании определения сырья и установления некоторых технологических параметров показалось, что оно пригодно для производства грубой керамики, не требующей ярко-красной окраски черепка. Поликомпонентная система керамической черепковой массы исследуется математическим анализом. Используемое уравнение пригодно для системы с любым количеством компонентов. Было установлено, что в черепковой массе имеется шесть кристаллических фаз, составляющих в общем 98,19 %, причем не учитываются в результате низкого содержания фазы, содержащие титан и натрий, а предварительно не исследуется ни содержание распилава. Полученные результаты показали, что низкое содержание гематита (3 %) при высоком содержании минералов с CaO (45,1 %) не создает благоприятные условия для ярко-красной окраски. В исследуемой черепковой массе устанавливаются кристаллические фазы $S—F—FS—CMS_2—CAS_2—KAS_3$, для которых выводятся уравнения трансформации.

Рис. 1. Рентгенографическая запись „A" общего сырья.
Рис. 2. Рентгенографическая запись „B" тонкой фракция сырья, исследуемого с глицерином.
Рис. 3. Рентгенографическая запись „C" тонкой фракции, ориентируемой в воде.
Рис. 4. Рентгенографическая запись „D" неориентируемой тонкой фракции.
Рис. 5. Рентгенографическая запись „E" обожженной черепковой массы.
Рис. 6. Графическое изображение состава общего сырья.
Рис. 7. Электронная микрофотография сырья. Увеличение в 16 000 раз.
Рис. 8. Шлиф черепковой массы. Увеличение в 75 раз.

STUDYING THE CAUSE OF RED COLOUR OF CERAMIC BODY

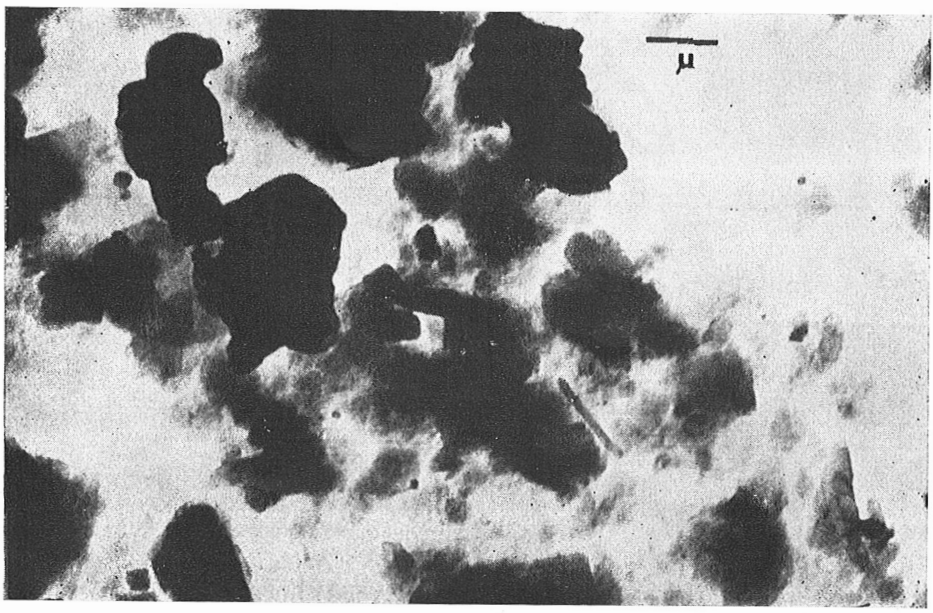
Ladislav Híveš

Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava

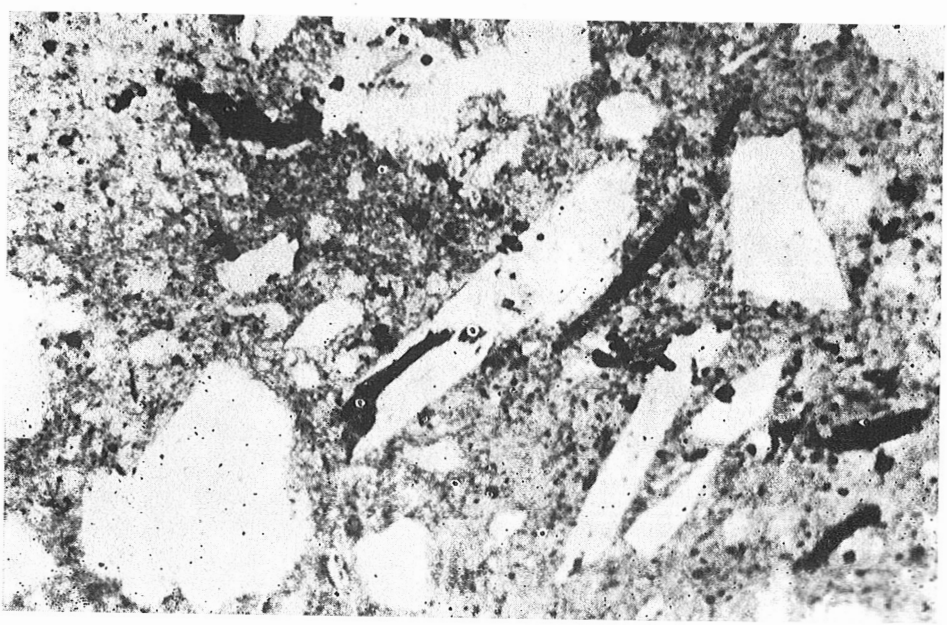
The problems of red collouring of ceramic body materials were studied on the basis of phase composition. After indentification of the raw material and determination of it technological parameters this was found to be suitable for the manufacture of coarse ceramics where deep rich colour is not objectionable. The polycomponent system of the body was studied by mathematical analysis. The equation employed is suitable for systems containing any optional number of components. The body material was found to contain six crystalline phases the sum of which was 98.19 %; in view of their low content, titanium and sodium containing phases were neglected and the content of the melt

was not so far studied. The results have shown that a low content of hematite (3 %) a high content of minerals with CaO 45.1 % does not provide conditions for a deep red colour. The phases found in the ceramic body in question were $S—F—FS—CMS_2—CAS_2—KAS_3$ and the respective transformation equations were derived for each of them.

Fig. 1. X-ray record A of the complete raw material.
Fig. 2. X-ray record B of the fine fraction of the raw material in mixture with glycerine.
Fig. 3. X-ray record C of the fine fraction oriented in water.
Fig. 4. X-ray record D of non-oriented fine fraction.
Fig. 5. X-ray record E of fired body material.
Fig. 6. Derivatographic record of the complete raw material.
Fig. 7. Electron photomicrograph of the raw material, × 16,000.
Fig. 8. Polished section of body material. × 75.



Obr. 7. Elektrónová mikrofotografia suroviny zväčš. 16 000 ×.



Obr. 8. Výbrus črepovej hmoty, zväčš. 75 ×.