

6. Silikátová keramika

6.0 Úvod

Hlavní typy *silikátové keramiky* založeny jednak na hlinitokřemičitanech (→ keramika na bázi *kaolinu* nebo *jílů* např. porcelán, kamenina, pórovina a cihlářské výrobky, systém $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$) nebo na magneziumsilikátech (→ technická keramika na *bázi mastku* např. steatitová, cordieritová a forsteritová. keramika, systém $MgO-Al_2O_3-SiO_2$). Zvláštní skupiny tvoří jemné keramiky na bázi zirkonu a mullitu (pro elektrické izolátory) jakož i keramiky s nízkou teplotní roztažností ze systému $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (pro nádoby odolné proti teplotním šokům), mající extrémně nízký slinovací interval → preferenčně vyráběny sklokeramickými technikami. (tzn. devitrifikací skel nukleací a růstem). Silikátová keramiku se může dělit na hrubou a jemnou. a podle absorpce vody na hutnou (< 2 % pro jemnou a < 6 % pro hrubou) a porézni..

6.1 Keramika na bázi kaolinu a jílu a dentální porcelán

V surovinovém ternárním diagramu (kaolin/jíl-živce-křemen) leží složení všech keramik na bázi kaolinů a jílu v mullitové oblasti, zatímco dentální porcelán v leucitové oblasti.

- *Hlavní typy jemné hutné silikátové keramiky:*
 - Tvrdý porcelán (převládající typ středoevropského porcelánu – běžná pálicí teplota 1350-1450 °C).
 - Jemný porcelain (např. starý asijský porcelán “vitreous china“, teplota výpalu 1200–1300 °C, vyšší obsah taviv).
 - Kostní porcelán (anglický, jako surovinu obsahuje až 50 % kostního popela – dále kaolin a křemen), fritový porcelán (francouzský, základem jsou skleněné frity, 1150 °C) a „parian“ (neglazovaný ornamentální porcelán s nízkým obsahem kaolinu < 40 %).
 - Dentální porcelán (živce cca 80 %, kaolin < 5 %, teplota výpalu < 1250 °C).
 - Elektrotechnický porcelán pro izolátory; obvykle obsahuje korund (v současnosti u technických porcelánů křemen nahrazen korundem) ke zvýšení mechanické a elektrické pevnosti (teplota výpalu cca 1250 °C).
- *Tvrdý porcelán:*
 - Porcelán hutně slinutý (absorpce vody < 2 %), bílý, průsvitný, jemný keramický materiál připravený z přírodních surovin (typické složení směsi pro tvrdý porcelán: 50 % kaolinu (část může být nahrazena plastickými jíly), 25 % křemene a 25 % živce (preferenčně draselný živce)).
 - Po výpalu na 1350-1450 °C (relativně široký slinovací interval) obsahuje min. 50 % skelné fáze, max. 25 % mullit a max. 25 % zbytků křemene (mohou být částečně transformovány na cristobalit); typické vlastnosti: hustota 2.3–2.5 g/cm³, Youngův modul 70–80 GPa, Poissonův poměr 0.17, pevnost v ohybu až 100 MPa, tepelná vodivost 1.2–1.6 W/mK, teplotní roztažnost 4–6·10⁻⁶ K⁻¹.
 - Při teplotách < 1100 °C jílové minerály dehydratují (hlavně kaolin) (→ metakaolinit nad 500–600 °C) a tvoří se přechodné fáze za odštěpování SiO₂ (→ defektní spinelová fáze nad 900–1000 °C), křemen prodělává polymorfni

přeměny a směsný sodno-draselný živec (pertity) se může sám homogenizovat; při teplotě > 1100 °C: tvorba živcové taveniny způsobující slinování s kapalnou fází (vitřifikace), částečné rozpouštění křemene (\rightarrow zvýšení viskozity) a tvorba mulitu, jednak přímo z jílového minerálu (primární mullit) nebo reakcí jílových minerálů s živcovou taveninou (sekundární mullit).

- *Ostatní typy silikátové keramiky na bázi kaolinu a jílu*
 - *Kamenina*: jemná (chemické nádoby, umělecké předměty) a hrubá (roury, komínové vložky), netransparentní keramika se žlutým nebo hnědým střepem, typický výpal 1250 ± 50 °C; glazování zemitou nebo solnou glazurou (NaCl); sanitární keramika – jemnozrnná mikrostruktura, vysoký obsah skelné fáze, nasákavost $< 5\%$, přechod mezi kameninou a porcelánem.
 - *Pórovina*: porézní, netransparentní jemná keramika s bílým nebo barevným střepem; typická teplota výpalu 1200 ± 50 °C glazovaná před druhým výpalu (cca. 1100 °C); typické surovinové složení 50–55 % jílu, 40 ± 5 % křemene a 5–10 % živce; obvykle používaná na stolní nádoby a obkladové materiály, „fajáns“ - pórovina s vápenatým střepem a bílou glazurou, pórovina s bílým střepem - bělnina, s barevným terakota, majolika je pórovina s barevnými glazurami. Obkladové materiály – v surovinové směsi 50-55 % jílu, 35-45 křemene, zbytek tvoří živec, vápenec nebo dolomit. Dnes převažuje jednožárový rychlovýpal \rightarrow snížení obsahu surovin uvolňujících plyny, náhrada ostřivy; obkladačka překryta vrstvou engoby a glazury s vyšší teplotou tavení (umožněn únik plynů), výpal při 1100 - 1130 °C po cca 1 hod..
 - *Cihlářské výrobky: porézní hrubá keramika*, méně hodnotné jíly a hlíny z lokálních zdrojů, výpal 900 – 1000 °C. Hlíny by neměly obsahovat pyrit a sulfáty (CaSO_4 výkvěty na povrchu cihel) (\rightarrow hydratace \rightarrow objemová expanze) ani kalcit (CaCO_3) nezreagované zbytky CaO po výpalu (\rightarrow hydratace \rightarrow objemová expanze), důležité vlastnosti: mrazuvzdornost (vyžaduje nízkou pórovitost) a tepelná izolačnost (vyžaduje vysokou pórovitost).

6.2 Technická keramika na bázi mastku

Všechny technické keramiky na bázi mastku (ternární fázový diagram $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) vyžadují přesně vedený výpal (úzká slinovací interval (několik °C)).

- *Steatitové keramiky*: suroviny – mastek (kalcinovaný a nekalcinovaný), jíl a živec nebo BaCO_3 ; žádomcí fáze – protoenstatit + 30 % skelné fáze (inhibující přeměnu na nízkoteplotní clinoenstatit \rightarrow objemová expanze); teplota výpalu 1350 – 1370 °C;
- *Kordieritová keramika*: suroviny – mastek, jíl a Al_2O_3 ; žádomcí fáze – cordierit ve skelné matici, samoglazující efekt (vypocování kordieritového skla na povrchu výrobků při výpalu); nízký koeficient teplotní roztažnosti ($1\text{--}3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Pouze křemenné sklo a litné keramiky s extrémně úzkým slinovacím intervalem a sklo-keramiky vykazují nižší koeficient teplotní roztažnosti ($< 0.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) \rightarrow vysoká odolnost proti teplotním šokům.
- *Forsteritová keramika*: suroviny – mastek a jíl (+ MgCO_3); méně citlivá na teplotu výpalu (při 1360 °C přítomno pouze malé množství eutektické taveniny a toto množství se příliš nemění s teplotou), velmi citlivá na změny v surovinovém složení; vysoký koeficient teplotní roztažnosti ($11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), vhodná pro spájení s kovy (\rightarrow vakuová elektrotechnika).

Cvičení: Použijte *ternární fázové diagramy* $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ a $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ k diskusi o fázovém složení porcelánu, cordieritové, steatitové a forsteritové keramiky. *Dodatečné explicitní otázky:*

- a.) Jaké jsou nejdůležitější vysokoteplotní reakce při výpalu surovinových směsí na konečné fázové složení těchto keramik ?
- b.) Jaké jsou typické nálezy, které odporují předpovědi na základě rovnovážných fázových diagramů a jaké jsou důvody pro jejich výskyt v konečné mikrostruktuře ?