



Ceramika Tradycyjna

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 7 – Ceramika Tradycyjna

Ceramika tradycyjna (szlachetna, użytkowa) – wyroby produkowane z surowców naturalnych w oparciu o podstawowy schemat wytwarzania – przygotowanie zestawu surowcowego, formowanie, **wypalanie**. Są to: naczynia stołowe i ozdoby, ceramika sanitarna, płytki podłogowe i elewacyjne, ceramika techniczna, Tworzywa ceramiczne tradycyjnej – porcelana, porcelit, fajans, kamionka.

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 7 – Ceramika Tradycyjna

Surowce

I. Surowce plastyczne – surowce ilaste, gliny, il, ...

II. Topniki – skalenie, nefeliny, wollastonit, talk, spodumen, ...

III. Surowce schudzające – kwarc, kwarcyty, ...

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 7 – Ceramika Tradycyjna

Rola składników masy surowcowej

Gliny – źródło Al_2O_3 , podnoszą odporność cieplną czerepu, są jednym z prekursorów syntezy mullitu;

Skalanie – topiąc się powodują powstanie fazy ciekłej, która: rozpuszcza w sobie częściowo pozostałe składniki masy, nadaje wyrobowi piropłastyczność i trwałość, umożliwia krystalizację nowych faz;

Krzemionka – ulega częściowemu stopieniu, reszta pozostaje w wypalonym tworzywie w postaci relikwów kwarcowych, tworzy „szkielet” wyrobu;

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 7 – Ceramika Tradycyjna

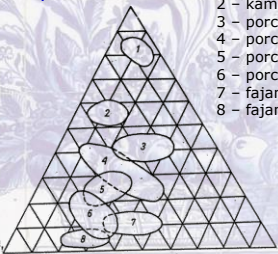
Rodzaje tworzyw

Skaleni

- 1 – porcelana dentystyczna,
- 2 – kamionka,
- 3 – porcelana miękka,
- 4 – porcelana elektrotechniczna,
- 5 – porcelana twarda,
- 6 – porcelit,
- 7 – fajans twardy,
- 8 – fajans na płytki ściennie,

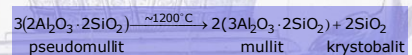
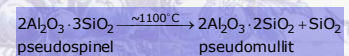
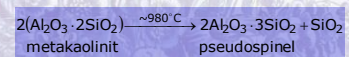
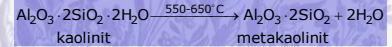
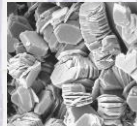
Substancja ilasta

Kwarc



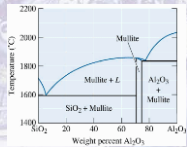
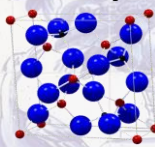
Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 7 – Ceramika Tradycyjna

Przemiany w trakcie wypalania – surowce ilaste



Przemiany w trakcie wypalania – co to jest ten mullit?

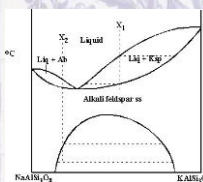
Mullit został odkryty na wyspie Mull w Szkocji a jego postać syntetyczną odkryto w 1847 r. w trakcie badań nad porcelaną. Przez długi czas mullit uważano za fazę nietrwałą o nieustalonym składzie. Dopiero w 1924 r. opracowano diagram fazowy układu $Al_2O_3 - SiO_2$. Mullit opisuje się zazwyczaj jako $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ($Al_6Si_2O_{13} - Al_2[Al_{2+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}]$) aczkolwiek zawartość tlenku glinu wynosi od 60 do 63 %.



Przemiany w trakcie wypalania – skalenie

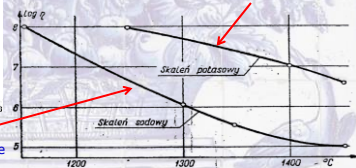
| | ortoklaz $K[AlSi_3O_8]$ | albit $Na[AlSi_3O_8]$ |
|----------------------------|---|---|
| temperatura topienia | | |
| | 1150 ± 20°C topienie inkongruentne – stop krzemianowy + $K[AlSi_3O_8]$ leucyt | 1118 ± 3°C topienie kongruentne – stop krzemianowy |
| z kwarcem | 990°C | 1062°C |
| z kwarcem i kaolinem | 985°C | 1050°C |
| skalenie wysokopotasowe | 1225 – 1260°C | |
| skalenie wysokosodowe | 1165 – 1180°C | |
| albit : ortoklaz = 65 : 35 | 1063°C ± 3°C | |

Przemiany w trakcie wypalania – skalenie



Czy rodzaj skalenia ma wpływ na zachowanie się stopu?

topienie inkongruentne



topienie kongruentne

Przemiany w trakcie wypalania – surowce krzemionkowe



Przemiany w trakcie wypalania – zmiany fizykochemiczne

- do 250°C (atmosfera utleniająca)
 - rozkład substancji organicznych,
 - dehydroksylacja fizyczna,
- 250-1000°C (atmosfera utleniająca)
 - intensywne wypalanie węgla,
 - dehydroksylacja minerałów ilastych,
 - przemiana kwarcu β → kwarc α,
 - rozkład węglanów,
 - rozkład surowców ilastych,
- 1000-1050°C (atmosfera utleniająca)
 - powstawanie eutektycznej fazy ciekłej,
 - utlenianie związków żelaza,
 - początek przemiany metakaolinu w mullit pierwotny,

Przemiany w trakcie wypalania – zmiany fizykochemiczne

- 1050-1250°C (atmosfera redukcyjna)
 - redukcja Fe^{3+} do Fe^{2+} ,
 - powstawanie mullitu pierwotnego,
 - wzrost ilości fazy ciekłej,
 - początek rozpuszczania się mullitu pierwotnego w fazie ciekłej,
 - początek powstawania mullitu wtórnego,
- 1250- T_f (atmosfera obojętna)
 - wzrasta ogólna ilość fazy ciekłej,
 - rozpuszczanie małych ziaren mullitu,
 - rekryształizacja ziaren mullitu wtórnego,
 - rozpuszczanie ziaren kwarcu,

Przemiany w trakcie wypalania – formowanie mullitu

- mullit pierwszego rodzaju (pierwotny) powstaje w trakcie rozkładu minerałów ilastych z fazy pseudospinelowej, reakcja ma cechy przemiany topotaktycznej a powstające ziarna mają łuskowaty kształt;
- mullit drugiego rodzaju (wtórny) krystalizuje z fazy ciekłej o wysokiej zawartości Al_2O_3 , powstałej w reakcji skalenia, gliny, oraz kwarcu, ziarna mają kształt igłowaty lub rzadziej płytkowaty;
- mullit trzeciego rodzaju (wtórny) tworzy się przez rekrystalizację, rozpuszczanie mniejszych ziaren mullitu I i II rodzaju, z wysoko glinowego stopu, ziarna mają kształty długich igieł. Rozmiar i kształt kryształów mullitu wtórnego jest silnie kontrolowany przez lepkość stopu i zależy od temperatury i składu – ilość mullitu trzeciego rodzaju wzrasta wraz z lepkością stopu. Lokalne przesyćenie stopu jest czynnikiem krytycznym w procesie powstawania mullitu.

Kamionka – spiekane tworzywo szklano-kryształiczne o czerepie barwy szarej, kremowej, czerwonej lub czarnej, nasiąkliwość poniżej 8%, o dobrych właściwościach mechanicznych i wysokiej odporności chemicznej. Historycznie, najstarsze tworzywo porcelanopodobne. Wyroby kamionkowe produkuje się z surowców ilastych (na ogół bogatych w illit) o niskiej temperaturze spiekania (1100–1250°C) i dużym przedziale między temperaturą spiekania i topnienia (co najmniej 100°C).

Kamionkowe surowce ilaste (iły kamionkowe) zawierają zwykle około 70% SiO_2 i do 3% alkaliów. Pozostałe surowce to piasek kwarcowy, szamot mielony, złom kamionkowy (surowce schudzające) i skalenie. Ze względu na zastosowanie wyróżniamy kamionkę: stołową, gospodarczą, ogrodową, kwaso- i ługoodporną, kanalizacyjną, sanitarną etc.

Kamionka



Wedgwood
Rosso antico XIX w.

bunzlauer
keramik

kamionka z Frechen
(bellarmino)

Fajans – spiekane tworzywo szklano-kryształiczne, o białym lub kremowym czerepie, wysoka nasiąkliwość, porowatość otwarta, niska wytrzymałość mechaniczna.

| Fajans | gliniasty | wapniowy | skalenowy (twardy) |
|------------------------|---------------|--------------|--------------------|
| substancja ilasta | 75 – 80% | 40 – 55% | 40 – 55% |
| piasek kwarcowy | 25 – 20% | 25 – 40% | 30 – 45% |
| węgiel wapnia | – | 15 – 20% | – |
| skaleń | – | – | 15 – 20% |
| temperatura wypalania: | | | |
| na biskwit | – | ~1050°C | 1230 – 1280°C |
| na ostro | 1080 – 1180°C | 980 – 1000°C | 1140 – 1160°C |
| nasiąkliwość | ~22% | ~17 – 20% | 9 – 12% |

Fajans – fajans jest pierwszym tworzywem porcelanopodobnym o wysokich walorach użytkowych, jest zazwyczaj szklawiony i bogato zdobiony. Historyczne ośrodki produkcji fajansu:

•Włochy - Urbino (*istoriato*), Siena (*alla porcellana*), Florencja (*della Robbia*), Faenza (*bianchi*);



Fajans – fajans jest pierwszym tworzywem porcelanopodobnym o wysokich walorach użytkowych, jest zazwyczaj szklawiony i bogato zdobiony. Historyczne ośrodki produkcji fajansu:

•Włochy - Urbino (*istoriato*), Siena (*alla porcellana*), Florencja (*della Robbia*), Faenza (*bianchi*);
•Francja - Lyon, Montpellier, Nevers, Rouen, Monstiers, Quimper;



Fajans – fajans jest pierwszym tworzywem porcelanopodobnym o wysokich walorach użytkowych, jest zazwyczaj szklawiony i bogato zdobiony. Historyczne ośrodki produkcji fajansu:

- Włochy - Urbino (*istoriato*), Siena (*alla porcellana*), Florencja (*della Robbia*), Faenza (*bianchi*);
- Francja - Lyon, Montpellier, Nevers, Rouen, Monstiers, Quimper;
- Holandia – Delft;



Fajans – fajans jest pierwszym tworzywem porcelanopodobnym o wysokich walorach użytkowych, jest zazwyczaj szklawiony i bogato zdobiony. Historyczne ośrodki produkcji fajansu:

- Włochy - Urbino (*istoriato*), Siena (*alla porcellana*), Florencja (*della Robbia*), Faenza (*bianchi*);
- Francja - Lyon, Montpellier, Nevers, Rouen, Monstiers, Quimper;
- Holandia – Delft;
- Anglia – Wedgwood (*Cream Ware, Quenn's Ware, Jasper Ware*);

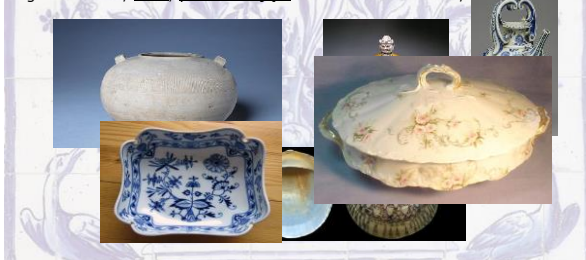


Porcelit – półporcelana, spiekane tworzywo szklo-kryształiczne, o jasnym nieprzeświecalnym czerepie i jasnej kremowej barwie, nasiąkliwość poniżej 0,5 %. Typowy skład surowcowy:

- substancja ilasta 45-55%,
 - piasek kwarcowy 20-30%,
 - skaleń 22-30%,
 - węglan wapnia 0-5%.
- Tworzywo wypalane dwukrotnie: na biskwit 900-1000°C, na ostro w 1230-1280°C.



Porcelana – spiekane tworzywo szklo-ceramiczne, nienasiąkliwe, gazoszczelne, białe, przeświecające w cienkich warstwach;



Porcelana twarda

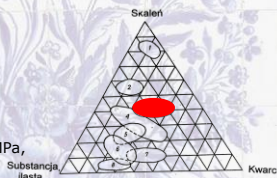
Właściwości:

- białość 60–78 %,
- twardość wg skali Mohsa 7–8,
- nasiąkliwość do 0,2 %,
- przeświecalność 20–25 %,
- gęstość pozorną 2,2 g/cm³,
- wytrzymałość na zginanie do 80 MPa,

Skład:

- kaolin 40–60 %,
- skalenie 20–30 %,
- kwarc 20–30 %.

Niekiedy część kwarcu zastępowana jest drobnziarnistym tlenkiem glinu.



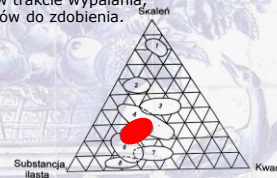
Porcelana miękka

Właściwości, w stosunku do porcelany twardej:

- wysoki stopień białości i przeświecalności,
- niższa wytrzymałość mechaniczna,
- zmniejszona odporność na zmiany temperatur,
- bardziej podatna na deformację w trakcie wypalania,
- większy zakres technik i materiałów do zdobienia.

Skład:

- kaolin 25–40 %,
- skalenie 25–40 %,
- kwarc 30–45 %.



Porcelana elektrotechniczna

tworzywo o podwyższonej zawartości tlenku glinu oraz obniżonej zawartości dwutlenku krzemu i pierwiastków alkalicznych.

- gęstość 2,5 g/cm³,
- wytrzymałość na ściskanie - 590 MPa,
- wytrzymałość na zginanie - 150 MPa,
- Odporność na pęknięcie - 2 MPam^{0,5},
- moduł Younga - 100 GPa,
- oporność właściwa - 10¹⁰ Ω/m
- stała dielektryczna - 6-8,
- wytrzymałość dielektryczna - 20 kV/mm,



Porcelana kostna – (*bone china*) rodzaj porcelany miękkiej, część kwarcu i skaleń zastępowany jest popiołem kostnym zawierającym do 85% fosforanów wapnia. Typowy skład:

| | |
|---------------|-----|
| popiół kostny | 40% |
| kaolin | 45% |
| kwarc | 10% |
| skaleń | 5% |

Temperatury wypalania: biskwit ~1250°C; ostre ~1100– 150°C.



Płytki – cienkie, płaskie wyroby z fajansu, kamionki rzadko z porcelany stosowane jako wykładziny podłogowe, ścienne lub elewacyjne o podwyższonej właściwościach mechanicznych, odporne na działanie związków chemicznych. Nasiąkliwość nie może przekraczać 10 % i jest kryterium jakości podobnie jak ścieralność.



Gres porcellanato – (kamionka porcelanowa, porcelanizowana?) to tworzywo o spieczonym czerepie i nasiąkliwości mniejszej od 0,5%, zazwyczaj ~ 0,1%.

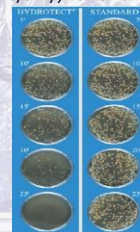
Masy na gres porcellanato produkuje się zwykle z białowypalających się glin i kaolinów, piasku kwarcowego i skaleń, wypala jednorazowo w temperaturze 1200-1250°C, w krótkim czasie (ok. 60 minut).



Gres porcellanato – masa zawiera więcej skalenia niż kamionka, w krótkim czasie (50-70 min.) musi powstać odpowiednia ilość fazy ciekłej w celu zmniejszenia porowatości i uzyskania odpowiedniego stopnia spieczenia czerepu. Znacznie zmniejszona jest również ilość kaolinu, który przy szybkich cyklach wypalania zachowuje się jak składnik ogniotrwały, charakteryzujący się dużą porowatością po zakończeniu procesu wypalania. Dodatek talku (wollastonitu, spodumenu lub krzemianu cyrkonu) wspomaga proces wypalania i działają wybielająco na masę.

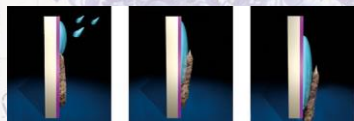
| surowiec | masa tradycyjna | gres porcellanato |
|------------------|-----------------|-------------------|
| kaolin | 35-45% | 12-18% |
| glina plastyczna | 12-18% | 27-32% |
| skaleń | 27-32% | 42-48% |
| krzemionka | 12-18% | 5-10% |
| talk | - | 0-3% |

Płytki antybakteryjne – płytki zawierające w szklwie nanocząstki srebra lub, częściej, ziarna dwutlenku tytanu. Pod wpływem światła słonecznego TiO₂ odtlenia się (efekt fotokatalityczny) a uwolniony atomowy tlen zabija bakterie.



Płytki samoczyszczące się – płytki kryte specyficznymi hydrofilowymi szkliwami.

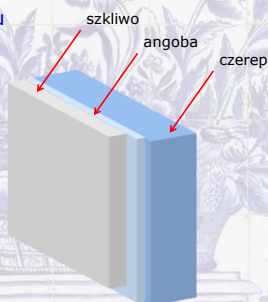
Comparison of wettability



Płytki fluorescencyjne – zawierające w szkliwie składniki kumulujące energię świetlną.



„Budowa” wyrobu



Angoba – (pobiłka) warstwa pośrednia pomiędzy powierzchnią wypalanej płytki a szkliwem.

Jej rola to:

- zapobieżenie ew. reakcjom pomiędzy szkliwem a barwnymi zanieczyszczeniami czerepu,
- zniwelowanie różnic współczynnika rozszerzalności cieplnej pomiędzy szkliwem a czerepem,
- zmniejszenia kosztów stosowanego szkliwa, bo dzięki warstwie angoby możliwym jest zastosowanie cieńszej warstwy szkliwa.

Skład angoby:

- fryta – wspomaga powstanie fazy szklistej,
- glina – zapewnia odpowiednią plastyczność,
- krzemian cynku – poprawia białość,
- kwarc i skała – kontrolują stopień spiekania się angoby, regulują jej współczynnik rozszerzalności cieplnej.

Szklivo - cienka warstwa szkła lub szkła i kryształów stopiona w trakcie procesu wypalania na powierzchni wyrobu surowego, bądź uprzednio wypalonego na biskwit. Szklivo zwykle osadza się na wyrobie w postaci zawiesiny wodnej mielonej fryty lub mieszaniny surowców. Podczas wypalania wyrobu fryta topi się a surowce reagują ze sobą tworząc fazę ciekłą, która zastyga w postaci szkła.

Wszystkie szkliva ceramiczne są mieszaniną odpowiednich tlenków:

szklotwórczych: SiO_2 , B_2O_3 ;

modyfikujących: K_2O , Na_2O , CaO , MgO , BaO , SrO , PbO ;

pośrednich: Al_2O_3 , PbO , ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , TiO_2 ;

zmętniających: ZrO_2 , TiO_2 ;

barwiących: Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ...

Szklivo krystaliczne – w trakcie chłodzenia ze szkliva krystalizują substancje o niskiej rozpuszczalności:

krzemian cynku – szkliva willemitowe,

tytanian żelaza – szkliva *rutile break-up*,

związki żelaza – szkliva *chien temmoku*,



Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 7 – Ceramika Tradycyjna

Szklivo spękane - (*crackle*), w którym celowo są wytwarzane pęknięcia o charakterze harysu. Sprawia to wrażenia szkliva bardzo starego. Często na powierzchni aplikuje się drugą, cienką warstwę szkliva transparentnego aby uniknąć powstawania zabrudzeń. Pęknięcia są skutkiem dużej różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej szkliva i czerepu, co powoduje powstanie w szklivie naprężeń rozciągających i jego pęknięcie.



Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 7 – Ceramika Tradycyjna

Szklivo lustrowe - na powierzchnię uprzednio wypalonych szkliv nakłada się sole metali a następnie powtórnie wypala. Powstaje bardzo cienka warstwa metaliczna na powierzchni szkliva. Po względem mechanicznym tego typu szkliva są bardzo kruche i łatwe do zadrapania.



Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 7 – Ceramika Tradycyjna

Szklivo raku - poszkliviony wyrób wsadza się do gorącego pieca w atmosferze redukcyjnej po czym następuje szybkie schłodzenie w wodzie.



Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 7 – Ceramika Tradycyjna

Szklivo ash-glaze - odwzorowuje teksturę powierzchni wyrobu (czerepu). Głównym składnikiem tych szkliv jest popiół roślinny uzyskiwany z drewna, słomy zbóż, słomy oraz łupinek ryżowych, trzciny, wodorostów morskich czy też siana. Barwa szkliva może się zmieniać od szaro brązowego do zielonego. Im więcej popiołu w składzie szkliv tym ciemniejsze są uzyskiwane barwy.

