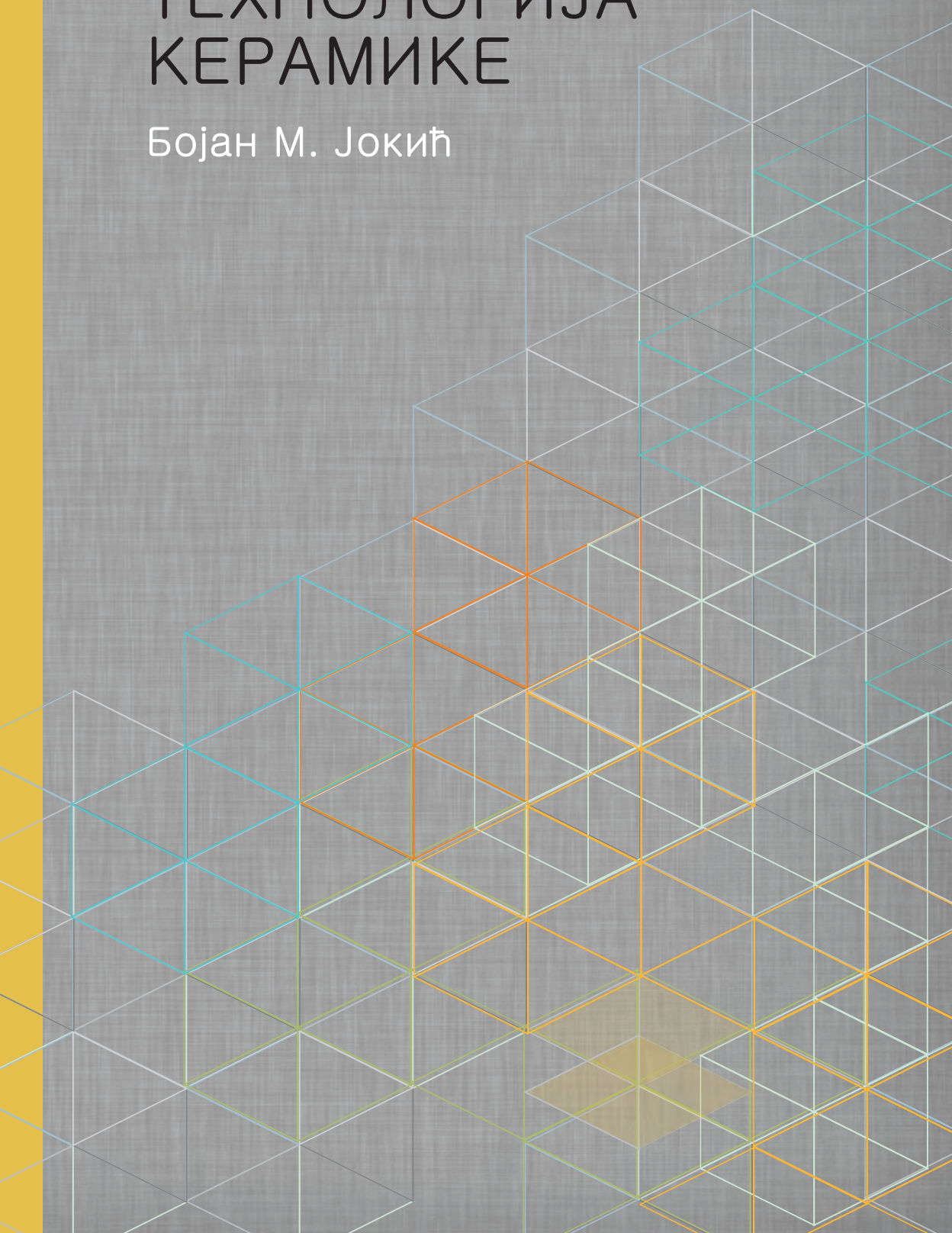


ТЕХНОЛОГИЈА КЕРАМИКЕ

Бојан М. Јокић



Бојан Јокић

ТЕХНОЛОГИЈА КЕРАМИКЕ

Академска мисао

Београд, 2018.

Бојан Јокић

ТЕХНОЛОГИЈА КЕРАМИКЕ

Рецензенти:

Др Миодраг Митрић, научни саветник
Институт за нуклеарне науке "Винча"

Др Бранко Матовић, научни саветник
Институт за нуклеарне науке "Винча"

Др Енис Џунузовић, ванредни професор
Технолошко-металуршки факултет у Београду
Универзитет у Београду

Издаје и штампа:

Академска мисао, Београд

Тираж: 300 примерака

ИСБН 978-86-7466-754-5

Предговор

Керамика, као део науке о материјалима и технологије материјала, представља једну од најширих научних области која обухвата велику групу неорганских, неметалних материјала.

Керамика представља најстарији материјал, настао као производ људске активности у почецима развоја цивилизације, а сваки керамички предмет, без обзира колико технички био несавршен у време настанка пре више хиљада година, симболизује људску активност и осликава пут, на коме се човек, осећајући потребу за стварањем непрестано духовно развијао и технички усавршавао.

Индустрија керамике представља једну од највећих индустрија чији је развој у значајној мери допринео развоју многих других индустријских грана као што су: металургија, аутомобилска индустрија, грађевинска и електро индустрија.

Под појмом керамика данас подразумевамо све предмете добијене од неорганских супстанци, које након обликовања отврдњавају печењем на високим температурама.

Након више хиљада година коришћења глина као сировина за добијање употребних керамичких предмета, наука о глинама и глиненим минералима је доживела нагли развој последњих неколико деценија, захваљујући пре свега јединственим својствима, ниској цени, великој доступности и еколошкој прихватљивости глинених сировина. Ниједна група минерала није привукла толико интересовање различитих научних области (геологија, минералогичка, геотехника, физичка хемија) као глинени минерали.

Процесирање керамичких материјала представља посебну научну дисциплину која се бави проучавањем различитих процедура заснованих на емпиријским и научним сазнањима које подразумевају синтезу и карактеризацију различитих оксидних или неоксидних прахова као и избор технике и поступка добијања производа у зависности од састава полазних сировина и својстава крајњег производа. Због сложености керамичких процеса који подразумевају велики број технолошких операција и коришћења вишекомпонентних сировина не постоји универзални или општи модел процесирања који би био применљив на све керамичке системе.

Својства керамичких материјала, као што су: густина, тврдоћа, жилавост, корозиона отпорност, топлотна и електрична проводљивост, биокомпатибилности и др., од којих зависи њихова даља примена, су директно зависна од састава и микроструктуре материјала, а разумевање састава и структуре керамичких материјала има одлучујући значај на правилно вођење технолошког процеса производње којим се контролише развој микроструктуре.

Опсежна истраживања везана за одређивање кристалне структуре силиката, реолошких својстава колоидних система глина-вода, фазних равнотежа и кинетике реакција у чврстој фази, која су спроведена протеклих деценија, дала су значајан допринос развоју керамичких материјала побољшаних својстава. Развој нових

материјала и велика конкуренција на тржишту допринела је унапређењу постојећих технолошких процеса произвођење у керамичкој индустрији.

У протеклих неколико деценија објављен је значајан број књига о керамичким материјалима у којима је пажња претежно посвећена специфичним технолошким процесима и инжењерској примени уз врло сложен приказ физичко-хемијских процеса који се дешавају током процесирања, а који нису увек прилагођени свим заинтересованим читаоцима који припадају другим научним или уметничким областима као што су: хемија, физичка-хемија, минералогичка, уметничка керамика, керамички дизајн и др.

Ова књига има за циљ да повеже дедуктивно оријентисане области хемије, физике и науке о материјалима са емпиријским и индуктивним инжењерским приступом процесирању керамичких материјала и укаже на значај најважнијих физичко-хемијских аспеката настанка и трансформације, као и структуре и својстава глина и глинених минерала, али и других минерала чије разумевање има велики значај за правилну припрему керамичких маса које се користе за добијање традиционалних и савремених керамичких материјала.

Књига "Технологија керамике" је намењена, како студентима основних и докторских студија, тако и свима онима који изучавајући науку о материјалима имају потребу да се упознају са развојем керамичких материјала, карактеризацијом, структуром и својствима најважнијих керамичких минералних сировина и технолошким поступцима производње, пре свега, традиционалних керамичких материјала, као и могућностима контроле микроструктурних параметара током процесирања керамичких материјала од којих зависе крајња својства материјала.

Иако постоји обимна литература која приказује све оно што је до сада остварено на пољу развоја савремених и традиционалних керамичких материјала и указује на значај керамичких материјала у развоју савременог друштва, мишљења сам да постоји потреба за књигом у којој би на једном месту био дат приказ онога што је до сада урађено у области традиционалне керамике али и резултати истраживања који би могли наћи примену у традиционалној и уметничкој керамици, а припадају области савремене керамике.

Аутор се захваљује рецензентима др Миодрагу Митрићу, научном саветнику ИНН "Винча", др Бранку Матовићу, научном саветнику ИНН "Винча" и др Енису Џунузовићу, ван. проф. Технолошко-металуршког факултета у Београду, који су, поред рецензије текста уџбеника, корисним сугестијама утицали на његов квалитет.

Посебно се захваљујем др Душану Извонару, ред. проф. Факултета примењених уметности у Београду, који ме је као врстан познавалац керамичких материјала, са дугогодишњим искуством у индустрији керамике, упутио у нове правце истраживања.

Аутор

1	Уводна разматрања	1
1.1	Глине у традиционалној керамици	2
1.2	Подела керамике	3
1.3	Својства керамичких материјала	8
2	Стене и минерали	10
2.1	Модерна геологија	11
2.1.1	Хемијски састав земљине коре	13
2.1.2	Хемијски елементи.....	14
2.1.3	Атоми и молекули	15
2.2	Периодни систем елемената	16
2.2.1	Хемијске везе	17
2.2.2	Кристална структура.....	24
2.3	Настанак стена и минерала	32
2.4	Стене	34
2.4.1	Магматске стене	35
2.4.2	Метаморфне стене	41
2.4.3	Седиментне стене.....	43
2.5	Кружни циклус.....	45
2.6	Класификација природних сировина за керамику	46
3	Глине	49
3.1	Настанак глина	49
3.1.1	Класификација глина	53
4	Силикати	55
4.1	Структуре са изолованим $(SiO_4)^{4-}$ групама.....	58
4.1.1	Фенецитна група	59
4.1.2	Оливинска група	59
4.1.3	Цирконијум-оксидна група	59
4.1.4	Калцум силикатна група	60

4.1.5	Гарнетна група	60
4.2	Силикати са сложеним силицијум-оксидним групама	60
4.2.1	Силикати са $(Si_2O_7)^{6-}$ групама	61
4.2.2	Силикати са изолованим трочланим $(Si_3O_9)^{6-}$ прстеновима	61
4.2.3	Силикати са изолованим четворочланим $(Si_4O_{12})^{8-}$ прстеновима	61
4.2.4	Силикати са изолованим шесточланим $(Si_6O_{18})^{12-}$ прстеновима	61
4.3	Силикати са ланчаном структуром	62
4.4	Силикатни минерали слојевите структуре-филосиликати	63
4.5	Структура и састав глинених минерала	63
4.5.1	Кристална структура глинених минерала	64
4.6	Класификација глинених минерала	69
4.6.1	Глинени минерали типа 1:1 - каолинска група	71
4.6.2	Глинени минерали типа 2:1	73
4.6.3	Палигорскит (атапулгит), сепиолит	80
4.7	Класификација глина	81
4.7.1	Примарне глине	81
4.7.2	Секундарне глине	82
4.8	Физичко-хемијска својства глина и глинених минерала	82
4.8.1	Величина честица	82
4.8.2	Међуслојни катјони	83
4.9	Хемијски састав глина	83
4.9.1	Наелектрисање глинених минерала	84
4.9.2	Капацитет измене	85
5	Систем глина-вода	86
5.1	Природа адсорбоване воде	87
5.2	Утицај катјона и ањона на својства глинених минерала	90
5.3	Топлота влажења глинених минерала	93
5.4	Бубрење глинених минерала	93
5.5	Боја глина	97
6	Минералне сировине од значаја за индустрију керамике	98
6.1	Фелдспати	98
6.1.1	Група алкалних фелдспата	101
6.1.2	Плагиокласна група	102

6.1.3	Карактеризација фелдспатних минерала	103
6.1.4	Фелдспатоиди	104
6.1.5	Значај и примена фелдспата	105
6.2	Карбонати	105
6.2.1	Калцијум карбонат	106
6.2.2	Магнезит	106
6.2.3	Доломит	107
6.3	Воластонит	107
6.4	Оливини	107
6.5	Једињења литијума	108

7 Карактеризација минералних сировина

7.1	Физичка својства минерала	109
7.1.1	Боја	110
7.1.2	Боја трага	111
7.1.3	Сјај	111
7.1.4	Луминисценција	112
7.1.5	Рефракција	112
7.1.6	Тердоћа	113
7.1.7	Цепљивост	114
7.1.8	Изглед површине прелома минерала при удару	115
7.1.9	Топлотна и електрична проводљивост	115
7.1.10	Магнетизам или магнетичност	116
7.1.11	Пиезоелектрицитет	116
7.1.12	Специфична тежина	116
7.2	Хемијска и рационална анализа	117
7.3	Инструменталне методе карактеризације	118
7.3.1	Дилатометријска анализа	118
7.3.1	Термогравиметријска, диференцијално термијска и диференцијално термогравиметријска анализа	122

8 Оплемењивање сировина

8.1	Сортирање	125
8.2	Одстојавање	126
8.3	Шлемовање	126
8.4	Флотација	127

8.5	<i>Електроосмоза</i>	128
8.6	<i>Млевење</i>	128
8.7	<i>Дробљење</i>	129
8.8	<i>Куглични и атрициони млинови</i>	130
8.9	<i>Филтер пресе</i>	131

9 Методе за одређивање најважнијих параметара керамичке масе133

9.1	<i>Одређивање садржаја влага</i>	133
9.2	<i>Расподела величине честица</i>	133
9.2.1	<i>Ситовна анализа</i>	134
9.3	<i>Одређивање пластичности</i>	135
9.4	<i>Утицај електролита на пластичност</i>	138
9.5	<i>Методе за одређивање пластичности</i>	140
9.5.1	<i>Атебергова метода</i>	140
9.5.2	<i>Пфедеркорн метода</i>	142

10 Технике обликовања.....145

10.1	<i>Суво пресовање</i>	146
10.1.1	<i>Униаксијално пресовање</i>	147
10.1.2	<i>Изостатско пресовање</i>	148
10.2	<i>Обликовање убризгавањем</i>	149
10.3	<i>Обликовање керамичке масе у пластичном стању</i>	150
10.3.1	<i>Обликовање екструзијом</i>	150
10.3.2	<i>Обликовање токарењем</i>	151
10.4	<i>Обликовање ваљањем</i>	151
10.5	<i>Обликовање на точку</i>	152
10.6	<i>Ограничења и грешке које се могу јавити у процесу обликовања</i>	152

11 Ливење.....155

11.1	<i>Колоиди</i>	157
11.1.1	<i>Теорија двојног слоја</i>	159
11.2	<i>Дефлокулација</i>	165

11.2.1	Ливачке масе припремљене од непластичних глинених сировина	171
11.3	Коагулација	171
11.3.1	Коагулациона средства	171
11.4	Тиксотропија	172
11.5	Фактори који утичу на очвршћавање ливачке масе	173
11.6	Стабилност колоидних система	175
11.7	Вискозност	176
11.8	Везивна средства	178
11.9	Контрола квалитета ливачке масе	178
11.10	Савремене технике ливења	179
12	Гипс	181
12.1	Својства	181
12.1.1	Растворљивост гипса	182
12.2	Добијање гипса	183
12.3	Везивање гипса	185
12.4	Топлота хидратације	188
12.5	Композити на бази гипса	188
12.6	Грешке које се јављају у поступку ливења	189
13	Сушење	191
13.1	Пропустљивост глина	191
13.2	Скупљање током сушења- крива по Биготу	192
13.3	Чврстоћа у сувом стању	194
14	Процес печења	196
14.1	Фазне равнотеже	196
14.2	Фазни дијаграми	198
14.2.1	Фазе, компоненте и степени слободе	198
14.2.2	Једнокомпонентни фазни дијаграми	200
14.2.3	Двокомпонентни фазни дијаграми	203

14.2.4	Двокомпонентни системи сложених једињења	210
14.2.5	Трокомпонентни фазни дијаграми	210
14.2.6	Значај фазних дијаграма за правилно вођење процеса печења	214
14.3	Реакције у чврстој фази	219
14.3.1	Општи аспекти реакција у чврстој фази	220
14.3.2	Атмосфера у процесу печења	227
14.3.3	Површински напон	227
14.3.4	Величина и расподела величине честица	228
14.3.5	Вискозност	228
14.4	Синтеровање	229
14.5	Вођење просеца печења	234
14.5.1	Инверзија кварца	239
14.5.2	Скупљање током процеса печења	242
15	Керамички производи	244
15.1	Цигларске масе	246
15.2	Мајолика	247
15.3	Каменина	247
15.4	Фина керамика	248
15.5	Порцелан и полупорцелан	251
15.6	Коштани порцелан	254
15.7	Ватростални керамички материјали	254
16	Корозија неметалних неорганских материјала	256
	Литература	261
	Прилози	270
	Индекс појмова	274

1 Уводна разматрања

Савремена наука о материјалима и технологија материјала заснива се на проучавању и могућностима добијања три главне класе материјала, који су у зависности од природе хемијске везе деле на: метале и легуре метале, керамику, полимере и њихове композите

Керамички материјали се захваљујући јединственим својствима и разноврсној примени сврставају у групу најважнијих материјала.

Док неке керамичке материјале карактерише велика кртост, други се одликују изузетном тврдоћом и отпорношћу на лом. Поједини керамички материјали показују добру електричну проводљивост док се други понашају као одлични изолатори. Савремени ватростални керамички материјали се одликују великом стабилношћу и на температурама преко 3000 °С (види Табелу 1.2), задржавајући одличне механичке карактеристике и корозиону отпорност, које су незамисливе за метале и савремене легуре метала на много нижим температурама.

Без керамике било би данас тешко замислити савремени живот и постојање савремених уређаја као што су мобилни комуникациони системи, свемирске летелице и авионе, аутомобиле, ЦД и ДВД уређаје, синтетичко драго камење, балистичке оклопе итд. Такође, постојање савремених дијагностичких уређаја, процесора, ласера, сензора, зубних надogradњи и ортопедских импланта би било незамисливо без употребе савремених керамичких материјала.

Шта је керамика и какав је то материјал који се одликује толиком разноврсношћу својстава и примене као и значајем који има у развоју друштва?

Појам "керамика" означава неоргански, неметални, чврсти, претежно поликристални, у води и киселинама нерастворан материјал, који се добија ручним или машинским обликовањем керамичке масе припремљене од различитих пречишћених или непречишћених природних минералних сировина или синтетичких једињења, који се након обликовања, у циљу побољшања механичких својстава, термички третирају на високим температурама. Име потиче од грчке речи "керамос" (предмет од глине-грнчарија). Од давнина је познато да су ручно обликовани предмети печени на високим температурама, па се данас под појмом керамика најчешће подразумевају синтеровани керамички производи попут порцелана, грнчарије, грађевинске опеке и црепа.

Д. Кингери (D. Kingery)¹, у књизи "Увод у керамику" дао је ширу, општију дефиницију у којој керамку дефинише као "Уметност и науку прављења и употребе чврстих предмета који се састоје од основних компоненти које највећим делом чине неоргански, неметални материјали".

Поједностављено гледано, сви чврсти материјали који нису метали, пластика или не представљају продукт прераде биљног и животињског света сврставају се у

¹ W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, "Introduction to ceramic", John Wiley & Sons, (1976).

керамику. На основу ове дефиниције могуће је земислити шта се све подразумева под појмом керамика.

За разлику од Немаца, који праве јасну разлику између неорганских поли(кристалних) материјала (керамике) и некристалних, аморфних материјала (стакла), Енглези под појмом керамика подразумевају и стакло.

Археолошка истраживања су показала да се глина употребљавала још у време древних аграрних насеобина за израду употребних и уметничких предмета, а искуство и вештина израде грнчарских предмета преношени су са генерације на генерацију. За добијање грнчарских производа, порцеланских и ватросталних предмета, цемента и стакла коришћене су природне силикатне сировина, а поменути производи су класификовани као тредиционална или класична керамика. Током времена, технологија добијања керамике заснована на искуственим сазнањима се постепено трансформисала у науку о керамичким материјалима која се базира на експериментално потврђеним теоријским принципима.

Појама "традиционално" или "класично" не указује нужно да су поменуте технологије у индустрији традиционалне керамике застареле. Развој традиционалне или класичне керамике је био условљен растућим друштвеним потребама уз примену нових технологија, а индустрија традиционалне керамике (грађевински материјали) данас представља једну од најважнијих индустрија сваке земље.

1.1 Глине у традиционалној керамици

Сматра се да ни један материјал није привукао толико пажње и био тако детаљно пручаван као глине. Разлог тако велике пажње посвећене истраживању глина и глинеих минерала лежи у великој распрострањености, односно доступности, ниској цени, као и специфичним својствима глиненых минерала који налазе примену у различитим областима. Сва истраживања глина и глиненых минерала подразумевају мултидисциплинарност, која обухвата широк спектар научних области, попут геологије, минералогije и кристалографије, геотехнологије као и познавање органске, неорганске, физичке и колоидне хемије, а у последње време све више биологије и медицине.

Глине и глинени минерали, као најмлађа група минерала земњине коре, формирана трансформацијом различитих стена при различитим условима (физички, хемијски, биолошки) показују велику разноликост у погледу хемијског састава и структуре. Управо ова разноликост у погледу распрострањености, хемијског састава и структуре између појединих група глиненых минерала, узрокована пре свега врстом полазних стена од којих су настали, присуством нечистоћа на месту настанка и током транспорта, условила је тешкоће везане за идентификацију и квантитативну анализу глина и глиненых минерала више него и једне друге групе минерала.

Ниједна група неорганских материјала није показала толике разлике у погледу реактивности и склоности ка модификовању као глинени минерали.

Све ово допринело је широкој практичној примени глиненых минерала и глина у различитим индустријским гранама.

Међутим, сложени хемијски и минеролошки састав глина, које поред већег броја гинених минерала обично садрже и одређене количине других минерала, аморфних и хуминских материја, отежава експериментално проучавање глина припремом вештачких мешавина које би се одликовале истим физичко-хемијским својствима као природне глинe. Такође, наука о глинама представља мултидисциплинарну науку, која због сложености глина и интеракција глина у различитом окружењу захтева познавање геологије, минералогije, кристалографије, физичке и колоидне хемије.

Иако коришћени још у античко доба за израду употребних предмета (посуђе, цигле и сл.) глинe данас налазе велику примену као основни састојци боја, папира, пластике и гуме, козметичких препарата и др. Глинени минерали као природни, распрострањени и јефтини наноматеријали имају велики потенцијал у производњи глина-полимер нанокмпозита који се одликују изузетним термичким и механичким својствима. Контролисана моћ адсорпције, бубрења, колоидних и реолошких својстава пружа велике могућности за дизајнирање нових типова органo-глинених материјала за контролу загађења и заштиту животне средине.

С друге стране, инжењери геологије и геотехнике, као и минералози изучавају својства и понашање глина и глинених минерала у циљу решавања негативних ефеката које узрокују глинe, попут клизишта која утичу неповољно на стабилност грађевинских објекта, али и других недостатака, попут деградације конструкционих грађевинских материјала на бази глина и сл.

1.2 Подела керамике

И поред широке техничке примене коју керамички материјали имају последњих двеста година, развој савремених силикатних и несиликатних керамичких материјала, које одликују специфична својства узрокована контролисаним саставом и микроструктуром, започео је педесетих година прошлог века.

За разлику од производње традиционалних силикатних и ватросталних керамичких материјала, која се заснива на релативно једноставном технолошком процесу производње и употреби природних минералних сировина, нова класа савремених керамичких материјала захтева другачије и сложеније производне процесе уз употребу висококвалитетних синтетичких или пречишћених природних минералних сировина строго дефинисаних карактеристика.

Изненађујуће је да је развој савремених керамичких материјала инициран од стране металурга услед потребе производње металних делова поступком моделовања и компактирања праха који, у завршној фази технолошког процеса-синтеровања, захтева употребу ватросталних керамичких материјала.

Сви керамички и стаклени материјали и производи се могу класификовати у једну од две велике групе:

- традиционална керамика или керамика силиката и
- савремена керамика.

У прву се групу, као што и име сугерише, убрајају сви традиционални керамички материјали, односно производи који имају широку употребу и за чије се добијање користе јефтине, природне сировине (непрећишћене и пречишћене глине, фелдспати, кварц и сл.). Примена традиционалних керамичких или алумосиликатних материјала условљена је природом силикатних структура, које карактерише склоност ка великом броју фазних и микроструктурних трансформација уз настанак, у већем или мањем уделу, стакласте фазе. Иако инфериорних својстава у односу на савремене керамичке материјале, традиционални керамички материјали захваљујући јефтиним и лако доступним сировинама представљају основ грађевинске индустрије, једне од најважнијих индустријских грана сваке развијене земље.

Савремени употребни керамички материјали који се одликују специфичним механичким, електричним, оптичким, хемијских и другим својствима неопходним за специфичну примену захтевају коришћење изузетно чистих синтетичких једињења нано или микронске величине честица или пречишћених природних полазних једињења или сировина. Технологија процесирања савремених керамичких материјала подразумева контролу високотемпературних фазних трансформација и реакција у чврстој фази између честица полазних сировина

Производи који припадају једној од ове две категорије могу бити даље класификовани на основу њихових специфичних својстава, а у Табели 1.1 и Табели 1.2 приказана је једна таква подела.

Табела 1.1 Класификација традиционалних керамичких материјала

Производни сегмент	Производи
Структурални производи од глине	Цигле, цреп, подне и зидне плочице за спољашњу и унутрашњу примену, цигле за каљеве и сл.
Употребна керамика	Посудна, употребна керамика, санитарна керамика (плочице, санитарије), декоративна керамика, електропорцелан и сл.
Ватростални керамички производи	Блокови и цигле за израду облога индустријских пећи (металуршких, пећи за цементни клинкер, стакло, керамику и хемијску индустрију, и сл).
Производи од стакла	Прозорско-равно стакло, амбалажно стакло, техничко стакло, пресовано и дувано посудно стакло, стаклена влакна и сл.
Абразиви	Природни абразиви на бази природних минералних сировина
Хидраулична малтерна везива	Креч, гипс, цемент, бетон, префабрикати од бетона и сл.,

Без обзира на хетерогеност материјала ток технолошког поступка производње за целокупну облас керамике је заједнички и може се представити следећом шемом:

припрема сировине > обликовање > сушење > печење > контрола квалитета