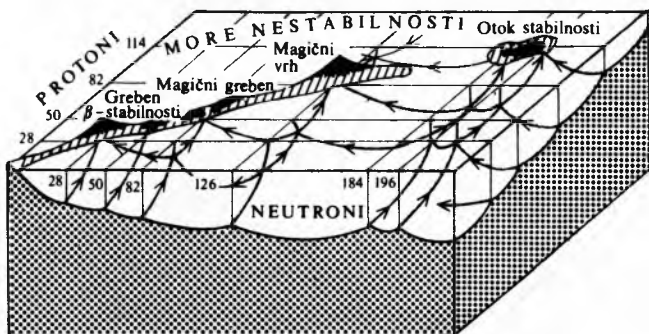


Izgledi za otkrića novih elemenata. Promatranjem vremena poluraspada pojedinih izotopa dolazi se do zaključka da su na Zemlji najstabilnije i najrasprostranjenije one jezgre koje sadrže parni broj protona i parni broj neutrona. Od 42 jezgre koje sadrže neparni broj protona (uključivo do $Z = 83$), dva elementa nemaju stabilnih izotopa (${}_{43}\text{Tc}$, ${}_{61}\text{Pm}$), četrnaest ima po dva stabilna izotopa, a sve ostale samo po jedan stabilni izotop. Svi stabilni izotopi okarakterizirani su neparnim masenim brojem A , osim ${}^2\text{H}$, ${}^6\text{Li}$, ${}^{10}\text{B}$ i ${}^{14}\text{N}$. Proizlazi da su elementi s neparnim Z obično monoizotopni. Od 41 elementa s parnim brojem protona (do $Z = 82$), poznato je 213 stabilnih izotopa, pri čemu je samo jedan monoizotopan (${}^9\text{Be}$), a svi ostali poliizotopni i imaju 2...10 izotopa. Od tih 213 izotopa parni maseni broj A imaju 162 stabilna izotopa, a neparni samo 51. Promatraju li se krivulje rasprostranjenosti elemenata u Zemljinoj kori, opaža se da one imaju periodički karakter (sl. 2). Elementi s parnim Z rasprostranjeniji su od onih s neparnim Z , što je u neposrednoj vezi sa stabilnošću njihovih jezgara. Iznimku čine plemeniti plinovi, ali kako oni pri običnim uvjetima ne tvore kemijske spojeve, lako migriraju u kozmičko prostranstvo. Na krivuljama posebno mjesto zauzimaju elementi kojima jezgre sadrže tzv. magični broj protona i magični broj neutrona. Magični brojevi protona (Z) i neutrona (N) za elemente koji se javljaju u prirodi općenito su poznati. To su: 2, 8, 20, 28, 50 i 82. Važan je i broj $N = 126$, što proizlazi iz činjenice o neobičnoj stabilnosti jezgara olova-208 ($Z = 82$, $N = 126$).

Na temelju opažanja o stabilnosti, rasprostranjenosti i nuklearnim svojstvima pojedinih jezgara, razvijeni su različiti nuklearni modeli (v. *Atomska jezgra*, TE1, str. 488). Iz teorijskih radova o stabilnosti s obzirom na α - i β -raspad nuklearnih jezgara proizlazi da se sa $Z = 114$ i $N = 184$ također ostvaruje zatvorena nuklearna ljuska. Takva bi jezgra zadovoljavala dva magična broja, kao i jezgra olova-208. Primjenjujući Mendeljejevu nomenklaturu, element 114. mogao bi se nazvati ekaolovo, budući da se u periodskom sustavu javlja kao homolog olova. Neki proračuni pokazuju da bi se i za $N = 196$ također ostvarila zatvorena nuklearna ovojnica, a pojedini radovi pak pokazuju na zatvaranje nuklearne ovojnice za $Z = 164$.

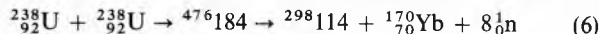
Na temelju svih tih istraživanja G. T. Seaborg je izradio zorni prikaz stabilnosti nuklearnih jezgara prema broju protona i neutrona što ih sadrže pojedine jezgre (sl. 12). Po dijagonalni crteža proteže se tzv. poluotok stabilnosti koji obuhvaća stabilne jezgre pripadnog Z i N . Jezgre izvan poluotoka stabilnosti padaju u područje mora nestabilnosti, tj. sadrže manjak ili višak neutrona, pa su prema tome nestabilne.



Sl. 12. Prikaz područja stabilnosti atomskih jezgara

Na poluotoku stabilnosti izraženi su pojedini grebeni i vrhovi koji pokazuju naročito stabilne jezgre, što je u neposrednoj vezi s magičnim brojevima. Na crtežu prikazani otok stabilnosti odgovara predskazivanjima o pojavi stabilnih jezgara superteških elemenata. Predviđa se da bi jezgra u otoku stabilnosti, npr. ${}^{298}114$, morala imati vrijeme poluraspada zbog spontane fisije približno 10^{16} godina, a za α -raspad između jedne i tisuću godina. Takva bi jezgra morala biti stabilna i s obzirom na β -raspad. Danas dostupna tehnika sinteze no-

vih elemenata osnovana na bombardiranju meta teškim ionima dovodi do stapanja jezgara mete i relativno laganih projektila, pri čemu nastaju jezgre s manjkom neutrona. Da bi se dostiglo područje otoka stabilnosti, morat će se upotrijebiti mete i projektili, nabijeni ioni, koji sadrže višak neutrona. Za sintezu 114. elementa mogla bi se napisati slijedeća reakcija:



Za ostvarivanje te reakcije trebalo bi ubrzati ione urana do energije više od $1,5\text{GeV}$ ($2,4 \cdot 10^{-10}\text{J}$). Danas u svijetu ne postoje akceleratori kojima bi se mogle dostići takve energije iona.

S obzirom na predskazivanja o neobičnoj stabilnosti jezgara superteških elemenata bilo je više pokušaja da se oni otkriju kako u mineralima tako i u meteoritima i kozmičkom zračenju. Ali postojanje jezgara superteških elemenata u prirodi ne može se još smatrati dokazanim.

LIT.: D. I. Mendeljeev, Научный архив. Издательство Академии наук СССР, Москва 1953. — Д. И. Менделеев, Жизнь и труды. Издательство Академии наук СССР, Москва 1957. — Handbuch der Physik, Band LI, Astrophysik II: Sternaufbau. Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958. — V. M. Goldschmidt, Geochemistry. Oxford at Clarendon Press, Oxford 1962. — G. T. Seaborg, Man-made transuranium elements. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1963. — K. Rankama, Th. G. Sahama, Geochemistry. The University Chicago Press, Chicago 1968. — M. E. Weeks, Discovery of the elements. Mack Printing Company, Easton, Pa. 1968. — J. W. van Spronsen, The periodic system of chemical elements. Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York 1969. — H. J. Rösler, H. Lange, Geochemical tables. Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York 1972. — В. И. Семинин, Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева. Издательство «Химия», Москва 1972. — R. J. Taylor, The origin of the chemical elements. Wykeham Publications (London) Ltd., London and Winchester 1972.

B. Kamenar M. Sikirica

KERAMIKA, proizvodi izrađeni od gline ili slične tvari, oblikovani u tekućem, plastičnom, poluplastičnom, suhom ili praškastom stanju, a zatim sušeni i pečeni na dovoljno visokoj temperaturi da se dobiju potrebna mehanička svojstva. Danas se među keramičke proizvode svrstava niz proizvoda koji nisu izrađeni od gline ili drugih silikata, ali im je tehnologija izradbe i preradbe slična keramičkoj tehnologiji koja obuhvaća prešanje, izvlačenje, tokarenje, lijevanje, sušenje i pečenje (paljenje). Keramički su proizvodi, prema tome, produkti faznih promjena nemetalnih materijala na visokim temperaturama.

Izradba proizvoda od gline ubraja se u najstarije ljudske vještine. Smatra se da su se prve opeke izrađivale prije 15000 godina. Pečeni keramički produkti nađeni u dolini Nila stari su oko 13000 godina, a u Engleskoj, Belgiji i Njemačkoj iskopane su posude od gline koje su izrađene u ledeno doba. U grobnicama u Egiptu nalaze se različiti predmeti od crvene terakote koji su ručno modelirani, a vjeruje se da datiraju od 5000. do 3000. godine. Asirci i Babilonci, a kasnije i Perzijanci, vjerojatno su upotrebljavali vrlo pjeskovite gline, zbog čega je plastičnost tih masa bila mala te je bila potrebna velika umješnost za njihovo oblikovanje. Upotrebljavane su vrlo alkalične i sjajne glazure (cakline). Perzijanci su upotrebljavali prikladne metalne okside (znali su dobiti žutu, plavu i zelenu boju). Pronalazak lončarskog kola znači prekretnicu u oblikovanju keramičkih proizvoda. Ono je bilo tehnička osnova te proizvodnje. U Kini su pronađeni predmeti izrađeni lončarskim kolom u razdoblju oko 2700, a predmeti koji imaju karakteristike porculana u razdoblju oko 175. godine. Za vrijeme dinastije Ming (1368–1644) kineski lončari proizvode porculanske predmete vrlo visoke kvalitete. Arapi su prvi napravili glazirani keramički proizvod, a za to su upotrebljavali kositar(IV)-oksid. Porozne pločice i vaze glazirane su i ukrašene. Ta se proizvodnja razvila na otoku Majorjki (Balearski otoci), pa su takvi proizvodi nazvani majolika. Talijani su razvili svoju tehnologiju u Faenzi, pa su njihovi proizvodi nazvani fajansa. B. Palissy osnivač je francuske fajanse u XVI stoljeću. J. F. Böttger je u Meissenu (1708) uspio, prvi u Evropi, napraviti tvrdi, bijeli prozirni porculan. Međutim, u Engleskoj J. Dwight (1671) napravio je mekani porculan baziran na staklenoj friti. U Engleskoj je veliki uspjeh postignut u XVIII stoljeću upotrebom kaolina. Za taj razvitak zaslužan je engleski keramičar J. Wedgwood. On je poboljšao masu i glazuru, a razvio je metodu prešanja tiska pomoću bakrenih ploča.

Do prije dvadesetak godina proizvodnja keramičkih proizvoda osnivala se na obrtničkim metodama proizvodnje. Tada počinje primjena mehanizacije i industrijska proizvodnja keramičkih predmeta, pa se to može nazvati modernom keramikom.

Naziv keramika stvoren je prema grč. *κεραμική τέχνη* keramike tehne lončarska vještina.

Sirovine za keramiku mogu se svrstati u plastične i neplastične sirovine.

Glina je osnovna plastična sirovina. To je produkt raspadanja glinca, tj. silikatnih stijena koje sadrže alumosilikat. Kaolin sadrži grupu Si_2O_5 , koja je karakteristična za kristalnu rešetku toga minerala. S obzirom na postanak gline postoje primarna i sekundarna nalazišta. Primarne gline nalaze se na mjestu nastanka i one su uvijek mješavine kaolina, kremenja i glinca. Gline iz sekundarnih nalazišta često sadrže nečistoće, jer su te gline nastale sedimentacijom. Te su gline obično mješavine minerala kaolinita, ilita i montmorilonita različita sastava. Krupni granulati nalaze se na dnu, a finije čestice na vrhu. Poznata svjetska nalazišta kaolina su u ČSSR, Njemačkoj, Engleskoj i Kini. Oplemenjeni kaolini iz tih zemalja pojavljuju se pod različitim komercijalnim nazivima kao sirovine na svjetskom tržištu.

U našoj zemlji poznata su nalazišta kaolina (kaolinizirani graniti): Motajica (Bosanski Kobaš) sa do sada poznatim rezervama od $30 \cdot 10^6$ t, Bratunac (SR BiH) s više od $15 \cdot 10^6$ t i Karačevo (Kosovska Kamena) s rezervama oko $5 \cdot 10^6$ t.

Osnovno je svojstvo gline da je plastična kad sadrži vodu. Plastičnost uvjetuju slojasta struktura minerala gline i njezini vrlo sitni kristali. Što je veličina kristala manja, to je plastičnost gline veća. Budući da su čestice gline iz primarnih nalazišta veće, glina će iz sekundarnih nalazišta biti plastičnija. Dimenzije čestica kaolina iznose $\sim 10 \mu\text{m}$.

U nas ima mnogo nalazišta gline. Prema kvaliteti, gline se mogu svrstati u opekarske gline s većom količinom vapnenca (ima ih posvuda), crvene klinker-gline i obične sivobijele keramičke gline (SK 20/26). Nalazišta su u okolici Brežica, u Hrvatskom zagorju (Bedekovčina), Kordunu (Vojnić, Vrginmost i Dvor na Uni), oko Prijedora, u okolici Šapca i Valjeva, te u Pehčevu (Makedonija). To su sve nalazišta niskotaljivih glina koje su pogodno za proizvodnju keramičkih podnih i zidnih pločica. Osim takvih glina, važna su nalazišta vatrootalnih glina u području Aranđelovca (SK 33/34), koje se upotrebljavaju u industriji vatrootalnog materijala.

Glinenac je druga važna komponenta u keramičkim sirovinama, i to albit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) i ortoklas ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$). Glinenci se mnogo upotrebljavaju kao topitelji za sniženje tališta.

U našoj zemlji postoje znatna nalazišta glinenaca kod Prilepa (ortoklas) i kod Strumice (albit). Poznata su velika nalazišta kod Bergena u Norveškoj.

Kremen (SiO_2) treća je važna sirovinna komponenta. Ima ga na mnogo mjesta. Obično se u prirodi nalazi kao β -kremen. Takav kremen prelazi na povišenoj temperaturi u druge kristalne modifikacije, koje imaju različite gustoće zbog promjene volumena. Tako npr. pri prijelazu α -kremena u α -tridimit povećava se volumen otprilike 15%.

Nalazišta su kvalitetnog kremena u nas, koja se eksploatiraju, u okolici Pule, Novog Mesta, Lepoglave, Brežica, Vrginmosta, Bihaća, Prijedora, Tuzle, Rgotine itd.

Keramičke mase jesu materijali sastavljeni od gline (kaolina), kremena, glinca, mramora, dolomita i magnezita. Budući da

glina često sadrži više minerala, naziva se glinenom supstancijom. Povoljni sastav keramičke mase ovisan je o potrebnim pirotehničkim svojstvima i o tehnološkim zahtjevima koji se pojavljuju u toku proizvodnje. Ona mora imati sposobnost oblikovanja u sirovom stanju, sposobnost sušenja (ne smije pucati i kriviti se), dovoljnu otpornost na termička naprezanja u toku sinteriranja za vrijeme pečenja (ne smije se deformirati), određena pirotehnička svojstva (vatrootalnost), konačna fizikalna svojstva i traženi estetski izgled (boja, veličina, sjaj itd.) gotovog proizvoda. Da bi se to postiglo, moraju se poznavati svojstva sirovinskih komponenta i unaprijed predvidjeti njihov utjecaj u keramičkoj masi, poznavajući tehnološki proces kroz koji mora proći takva keramička masa.

Najčešće se sastav mase prikazuje trokomponentnim dijagramom: glinena supstancija—kremen—glinenac (sl. 1).

Tehnološki postupci proizvodnje razlikuju se prema pripremi mase: priprema za finokeramičke proizvode i za grubokeramičke proizvode. Prema načinu oblikovanja postoje tri postupka: prešanje, tokarenje i lijevanje. Prešanje može biti suho, polusuho i vlažno (kvečanje), a lijevanje obično i na povišenoj temperaturi. Priprema mase provodi se mokrim i suhim mljevenjem.

Mokro mljevenje. Na osnovi recepture sirovine se važu i melju u bubnjastim mlinovima s kuglama. Danas se mlinovi za mase izrađuju do volumena od 32 m^3 . Najprije se u mlin stavljaju neplastične komponente i dio plastičnih radi dobivanja povoljne viskoznosti da se krute čestice održe u suspenziji. Pri kraju mljevenja dodaje se ostatak. Mljevenje traje, već prema sirovinama, 8...12 h. Bubljevi su od čeličnog lima obloženi sileks-kamenom (amorfni kremen), a kugle za mljevenje od flint-kamena (također amorfni kremen). Veličina kamenih kugala ovisi o veličini mlina. U velikim je mlinovima njihov promjer 70...100 mm. Tokom mljevenja smanjuje se veličina kugala, pa se obično nakon svake šarže dodaje određena količina novih kugala. Smanjenje čestica, tj. mljevenje odvija se na različite načine: pritiskom, trljanjem, posmikom i razmrskavanjem. Na efekt mljevenja utječu: brzina okretanja mlina, promjer mlina, količina materijala koji se melje i gustoća suspenzije. Kugle se kotrljaju po česticama materijala uz istodobno udaranje, pri čemu dokotrljane kugle, koje se istodobno obrušavaju, proizvode dalji efekt uzajamnim trljanjem. Tako nastaju sitne granule koje su dijelom zaobljene, a dijelom razmrskana zrnca, kojima promjer obično stoji u nekom određenom odnosu prema promjeru kugala mlina. Ako se sa N_x označi broj zrna promjera x , u vremenu dt bit će usitnjeno dN_x zrna. Označi li se sa a dio zrna koji je usitnjen, dobiva se smanjenje broja zrna toga promjera prema relaciji

$$-dN_x = aN_x dt. \quad (1)$$

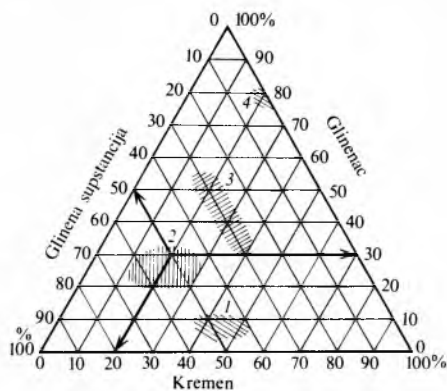
Negativni predznak pokazuje da broj čestica N_x postaje manji. Taj je zakon sličan zakonu raspadanja atoma. Brzina smanjenja broja zrna karakterizirana je vremenom potrebnim za smanjenje na polovicu. Proces smanjenja čestica može se prikazati jednačicom

$$N_x = aN_x \exp(-at). \quad (2)$$

Mora se napomenuti da je usitnjavanje keramičke smjese komplikiranije od usitnjavanja zrna veličine x . Broj okretaja (n) mlina određen je polumjerom (D) bubnja, a utvrđuje se formulom $n = 24/\sqrt{D}$. Količina mliva (suha tvar) iznosi oko 28...30%, a količina kugli 50...55% volumena bubnja. Dodaje se toliko vode da se postigne fluidnost koja omogućuje optimalno mljevenje. Mljevenjem se dobiva suspenzija obično s ostatkom oko 1,5...3% na situ od 10000 očica/cm². Suspenzija se zatim djelomično oslobađa vode, već prema tehnologiji oblikovanja, u uređajima za raspršivanje ili filtriranje (sl. 2).

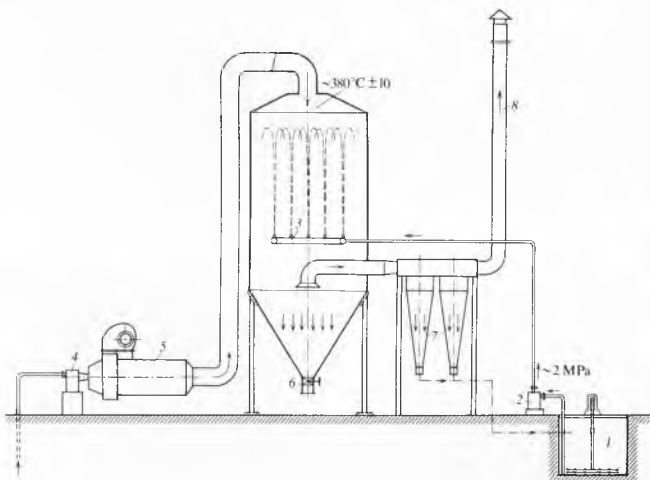
Suho mljevenje najčešće se primjenjuje kad je keramička masa od gline koja nema puno čestica kremena. Takva se sirovina melje različitim mlinovima (čekicarima, kolnim mlinom, valjcima i sl.).

Razmuljivanje se primjenjuje kad se radi o glinama finih čestica, pa se može miješanjem i prosijavanjem dobiti masa potrebne finoće. Često se plastične sirovine ne melju, već se s potrebnom količinom vode razmuljuju u bazenima s propeler-



Sl. 1. Trokomponentni dijagram: glinena supstancija-kremen-glinenac, s prikazom načina očitavanja sastava. 1 kamenina glinca, 2 mekani porculan, 3 trvrdi porculan, 4 zubarska keramika

skim miješalicama (broj okretaja propelera 450 min⁻¹). Bazeni su šesterokutni ili osmerokutni. Masa se ne kreće kružno, već se razbija na uglovima i zaokreće u svojem kovitlanju prema središtu posude. Ako se konstrukcija izvede tako da je osovina s propelerom kosa, u donjim se dijelovima može još više poboljšati miješanje. Prema veličini postrojenja u posudu se postavlja jedna ili više okomitih ili kosih propelerskih osovin. Za osmerokutne posude obično je dovoljna jedna osovina s trokrilnim propelerom koji je obično od bronce. Ona se, međutim, brzo troši, osobito ako se razmuljuje glina koja sadrži mnogo oštrog materijala kao što je pijesak. Iskustva najnovijeg doba pokazala su da treba propelere oblagati tvrdom gumom, čime se njihov vijek produžava. Za razmuljivanje masnih glina potrebna je veća brzina propelera. Nekada se pokraj osovine postavlja poprečna greda da se razbije gibanje suspenzije u miješalici i da se pojača efekt razmuljivanja.



Sl. 2. Postrojenje za raspršivanje keramičkih suspenzija. 1 bazen s grabljastom miješalicom, 2 visokotlačna pumpa, 3 sapnice za suspenziju, 4 plamenik, 5 generator topline, 6 ispušni granulata, 7 cikloni, 8 dimnjak

Prosjavanje se provodi vibracijskim sitima. To su uređaji koji se sastoje od kućišnog okvira, promjera 30...80 cm, već prema učinku, ekscentra i elektromotora za pogon ekscentra i odbojnika, te okvira za sitovinu, koja obično formira dno posude. Udarcima brzog slijeda (frekvencija 3000 min⁻¹) sito titra. Tako se vibracijskim sitom postiže deset puta veći učinak nego ručnim sitom jednake površine i jednakog otvora očica. Osim toga, takvim se uređajem mogu prosijavati i vrlo viskozne mase. Veličina je otvora očica sitovine obično 3600, 4900, 6400, ili čak 10000 očica/cm².

Filtriranje. Za oblikovanje plastičnim postupkom (posude) glinena se suspenzija filtrira u filter-prešama. Pumpom koja tiska suspenziju stvara se u komorama ploče kolač deobe ~30 mm. Prešanje je gotovo kad više iz kanala ne curi voda. Stupanj vlage filterarskog kolača ovisi o vrijednosti i trajanju tlaka i o fizikalnim svojstvima materijala koji se preša, najviše o njegovu svojstvu da zadrži vodu ili da je lakše ili teže propušta. O tim svojstvima ovisi i vodopropusnost materijala, a ona je obrnuto proporcionalna plastičnosti. Masnije gline ili mase teže se filtriraju nego mršaviji materijali. Proces prešanja traje to dulje što masa sadrži više plastičnih komponenta. Otvori li se preša kad se radi s visokoplastičnim glinama ili kaolinom prije vremena, može se dogoditi da se prešani kolač nije zgurno pa se čitav ne može odvojiti od filterarskog platna. Prešanje mršavih do srednje plastičnih kaolina i masa traje 0,5...2 sata, srednje plastičnih kaolina 2...4 sata, a visoko plastičnih 4...8 sati.

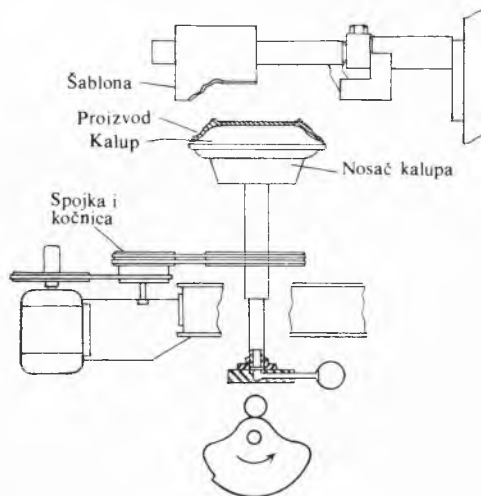
Prešanje. Dobiveni granulati promjera čestica do 0,5 mm i vlažnosti od 3...7%, već prema veličini i karakteru proizvoda, preša se u alatima tako da gornji žig sažima masu sa dva ili tri udarca, već prema veličini i debljini pločice. Prvi udarac je uvijek slabiji i služi da istisne zrak koji se nalazi adsorbiran između čestica gline da se ne bi stvorio zračni jastuk, što bi spriječilo sažimanje mase u kalupu. Preša se u hidrauličnim ili frikcijskim prešama pod tlakom od 25...40 MPa.

Tokarenje je najstariji postupak oblikovanja keramičkih proizvoda. Tokariti se može ručno ili strojno. Ručnim tokarenjem služili su se prethistorijski narodi (Babilonci, Egipćani). Postupak tokarenja može se raščlaniti u četiri faze s obzirom na osnovne oblike predmeta koji se tokari. U prvoj fazi baca se komad plastične mase u obliku kugle u sredinu rotirajućeg kola i razvlači se mokrim rukama dok ne poprimi jednolični i stabilni oblik s određenom debljinom stijenke (ako masa ne padne u sredinu kola, ona odleti s njega). U drugoj se fazi spužvom, umočenom u vodu i iscijeđenom, zaglađuju unutrašnje, a pogotovo vanjske stijene predmeta, a alatom se zarezuju na predmetu brazde, udubljenja i sl. (primitivno ukrašavanje). Nakon obustave kola (treća faza), skida se predmet tako da se žicom odvoji s kola. Na kraju, struže se preostala masa s kola.

Pri tokarenju moraju biti zadovoljena dva osnovna uvjeta. Prvo, ruke radnika i predmet tokarenja moraju biti vlažni i, drugo, stijene posude moraju se izvesti jednake debljine kako se ne bi predmet smrvio i popucao. Lonci, tegle i različite posude izrađuju se od običnih opekarskih glina koje se daju dobro plastično oblikovati. Peku se na niskim temperaturama (900...1000 °C). Predmeti su porozni i ne drže vodu ako nisu glazirani. Takvi proizvodi proizvodili su se do danas ručno.



Sl. 3. Detalj automatskog uređaja za tokarenje tanjura (tokarske glave)

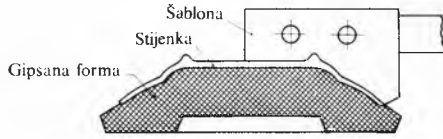


Sl. 4. Shema postrojenja za tokarenje izvana

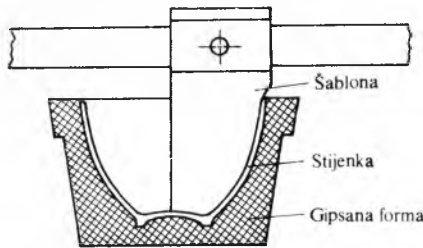
Postoji tendencija da se ostvari industrijska proizvodnja različitih tegli za cvijeće, jer potrebe za tim artiklom naglo rastu. Takvi proizvodi moraju zadovoljiti posebne zahtjeve s obzirom na poroznost, radi održavanja potrebnih uvjeta vlažnosti.

Tokarenje se osniva na rotaciji tokarske glave, a njezina se brzina regulira tako da centrifugalne sile koje djeluju na

čestice gline ne prijeđu kritičnu vrijednost uz koju bi se masa razvlačila bez šablone. Tokari se strojevima tako da se za šablonu upotrebljava gornja glava koja rotira manjom brzinom, te se proizvod tokari zbog razlike brzina dviju šablona. Da se glina ne bi lijepila za tokarsku glavu, grije se (130°C) i tako se stvara tanki film vodene pare na vlažnom proizvodu koji podmazuje okretnu glavu tokarskog stroja (sl. 3). Posuđe se tokari u gipsanim kalupima ili na njima. Tanjuri se tokare izvana (sl. 4 i 5), a šalice iznutra (sl. 6).



Sl. 5. Detalj izradbe tanjura tokarenjem izvana

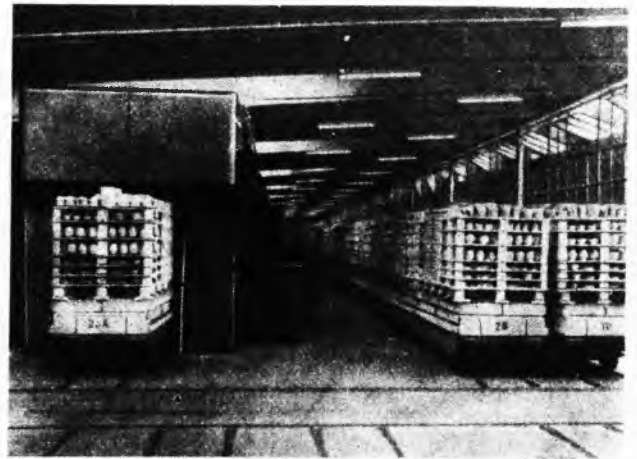
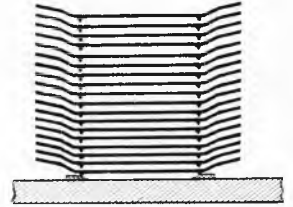


Sl. 6. Gipsani kalup s metalnom šablonom za tokarenje iznutra

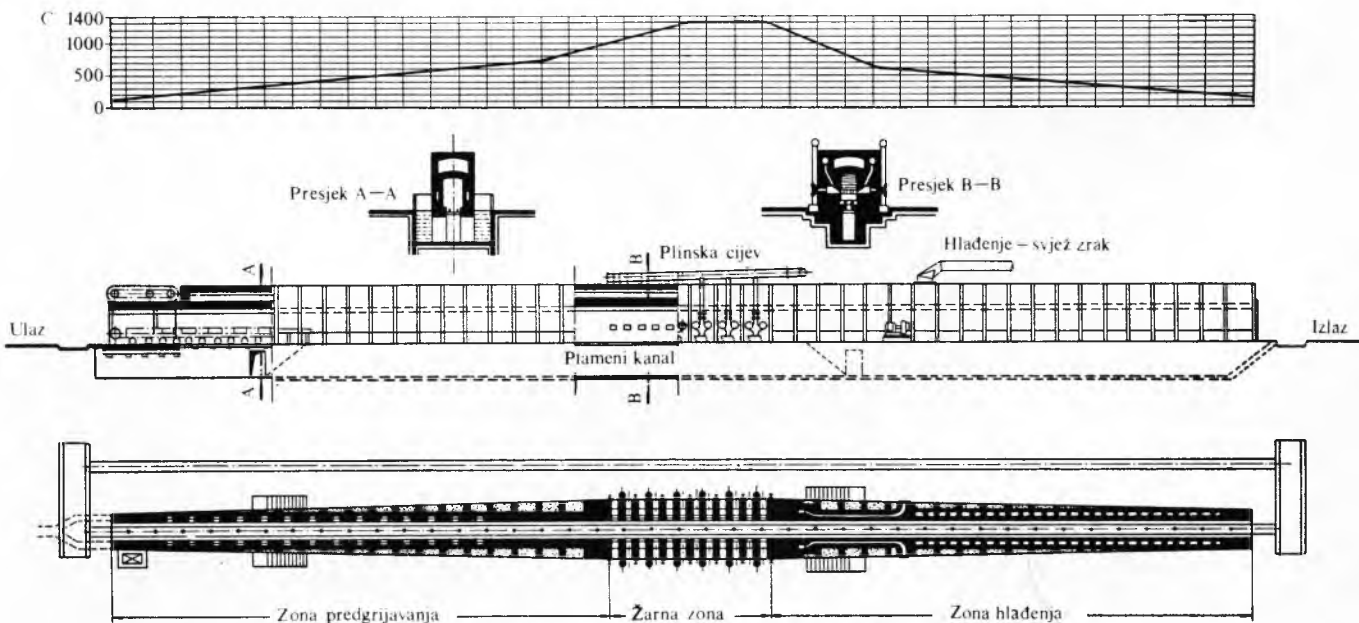
Pečenje i glaziranje. Sirova roba najprije se suši ($\sim 65^{\circ}\text{C}$), a zatim se biskvitno peče ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$), a nakon toga glazira se umakanjem, prelijevanjem ili štrcanjem. Na fajansnom posuđu peče se glazura na temperaturi od $1050\text{--}1100^{\circ}\text{C}$, a na posuđu od mekog porculana, zvanog vitreous china, na temperaturi od $1200\text{--}1250^{\circ}\text{C}$. Tvrdi porculan peče se na temperaturi od $1380\text{--}1410^{\circ}\text{C}$. Sva se pečenja provode u oksidacijskoj atmosferi, osim pečenja porculana. On se peče na temperaturama do 1080°C oksidacijski, na temperaturi $1080\text{--}1300^{\circ}\text{C}$ redukcijski, a na temperaturi $1300\text{--}1400^{\circ}\text{C}$ u neutralnoj atmosferi. Porculan i druga keramička roba danas se peče uglavnom u tunelskim pećima (sl. 7) jer su najekonomičnije. Prva takva peć konstruirana je 1873. god. (V. Bock). Za nju je karakteristično da predmeti putuju kroz tunel u kojemu vlada određeni raspored temperatura, tlakova i ostalih uvjeta, tako da se pred-

meti provode kroz određeni režim pečenja. Plinovi izgaranja izvlače se na mjestu gdje ulaze predmeti u peć, tako da se zagrijavaju u protustrujnom toku. Na taj način hladni predmeti dolaze u dodir s već ohlađenim plinovima izgaranja, a nakon prolaza kroz žarnu zonu dolaze u dodir s toplim zrakom što se zagrija od predmeta koji su prošli kroz žarnu zonu. Takve peći dugo traju jer ne trpe temperaturne udare kao komorne ili okrugle peći koje se naizmjenično zagrijavaju i hlade u svakom ciklusu pečenja. Predmeti se slažu na kolica peći. Kad se radi o pečenju biskvita, onda se slaže i više komada jedan iznad drugoga (sl. 8). Broj je tako naslaganih predmeta ograničen, jer postoji opasnost da se donji predmeti oštete. Obično se predmeti slažu na regale (sl. 9 i 10). Ako se radi o pečenju glazure, mora se svaki komad posebno složiti da se ne prilijepe za rastaljenu glazuru (sl. 11). Zbog toga se na takvim artiklima brišu rubovi nožica ili se ostavljaju neglazirane površine, što omogu-

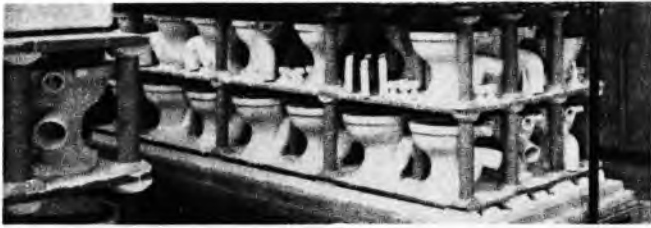
Sl. 8. Slaganje predmeta jedan na drugi



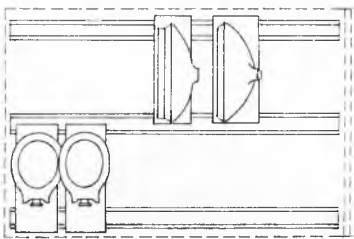
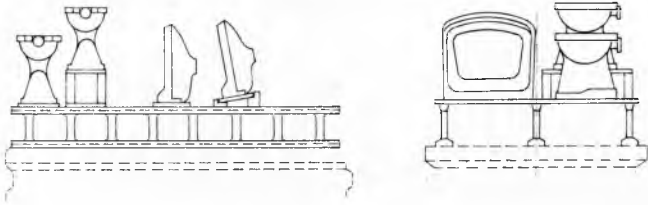
Sl. 9. Slaganje šuplje robe na regale pećnih kolica



Sl. 7. Shema tunelske peći s temperaturnom krivuljom (gore) i presjecima peći



Sl. 10. Slaganje sanitarne robe na regale pećnih kolica



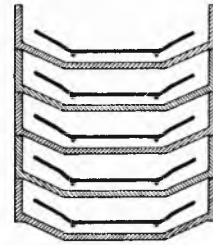
Sl. 11. Shema slaganja sanitarnih predmeta na kolica tunelske peći



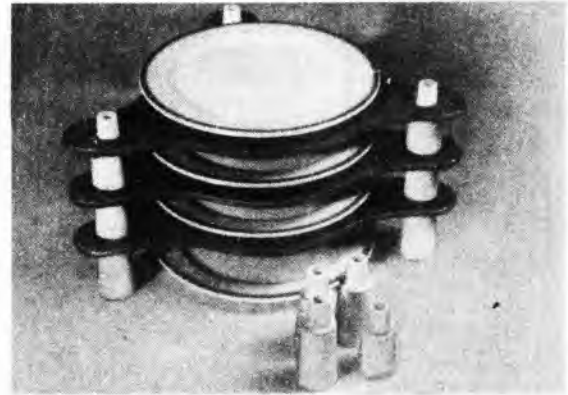
Sl. 12. Kombinirano slaganje robe u kapsulama i regalima pećnih kolica

čuje dobivanje neoštećenih predmeta. Da bi se to moglo ostvariti, takvi se predmeti peku u vatrostalnim kapsulama, kasetama, podlošcima i slično (sl. 12, 13 i 14). Peče se uglavnom otvorenim plamenom kad se kao gorivo upotrebljava zemni ili ukapljeni plin. Kad se peče ukras na glazuri (niske temperature), upotrebljavaju se električne peći. Svaka keramička masa zahtijeva poseban režim pečenja. Brzina prolaza robe kroz peć limitirana je temperaturnim gradijentom koji može podnijeti roba, a da ne pukne ili se ne raspadne u vatri. Sve greške nastaju zbog prevelikih napona u crijevu koji nastaju zbog dehidroksilacije minerala glina (obično na temperaturi od 550 - 650 °C) u zoni zagrijavanja, te u zoni hlađenja zbog prekrizalizacije pojedinih komponenata kad se povećava volumen. Stoga svaka keramička masa ima svoju optimalnu krivulju pečenja. Optimalna krivulja pečenja izrađuje se iz dilatacijske

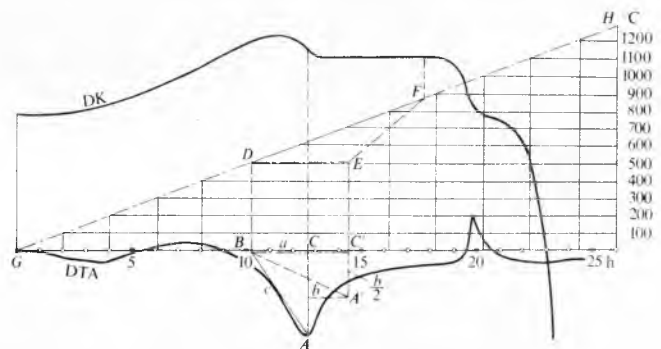
analize materijala diferencijalno-termičke analize DTA (sl. 15). To se izrađuje tako da se u jednom pravokutnom koordinatnom sustavu nacrtla namjeravano vrijeme trajanja pečenja u satima i nanese maksimalna temperatura pečenja. Prije toga se temperatura pečenja mora ustanoviti pomoću dilatacijske krivulje DK.



Sl. 13. Slaganje glazirane robe u zatvorene vatrostalne kasete



Sl. 14. Slaganje robe na vatrostalne podloške vezane sustavom trokuta



Sl. 15. Izradba optimalne krivulje pečenja

Ako se sada spoje, kao što je to prikazano na sl. 15, G i H, onda se dobije idealna temperaturna krivulja s jednakomjernim temperaturnim usponom po jedinici vremena. Sada se na osi x, u primjerenom proporcionalnom mjerilu, prenosi krivulja DTA, koja je izmjerena na uzorku istovjetna sastava kao i roba koja se peče u predviđenoj industrijskoj peći. S osi x spusti se okomica na vrh A krivulje endotermnog efekta, jer se za tehniku pečenja najprije treba endotermni efekt utvrditi. Ako se povuče tangenta na silaznom kraku krivulje DTA, onda se dobiva pravokutni trokut kojemu su stranice označene sa a, b i c. Načine li se, prema Pitagorinu poučku, kvadrati stranica pravokutnog trokuta, dobiva se: $c^2 = a^2 + b^2$. Duljina okomice b proporcionalna je temperaturnoj razlici između (temperaturne) krivulje peći i uzorka u maksimumu endotermnog efekta. Postavi li se sada uvjet da ta temperaturna razlika treba biti reducirana na pola, onda se stranice trokuta moraju prema Pitagorinu poučku mijenjati kako slijedi:

$$a^2 = c^2 - \left(\frac{b}{a}\right)^2 \quad \text{ili} \quad a = \sqrt{c^2 - \left(\frac{b}{a}\right)^2}$$

Time postaje stranica a veća. Ako se povuku sada okomice na krajnjim točkama B i C , dobiva se točka D kao sjecište s idealnom krivuljom peći GH . Kroz tu se točku sada povlači paralela s osi x , koja siječe drugu okomicu u točki E . Udaljenost DE jest nađeno zadržavanje, koje je potrebno kako bi se endotermni efekt polako odvijao. Nacrta li se data dilatacijska krivulja na novi tok temperature, onda se prema načinu kako se stezanje odvija može postaviti točka F u područje u kojem se vrlo malo širi, odnosno steže. Tada razmak EF označuje temperaturni gradijent kojim se ponovno dostiže idealna temperaturna krivulja.

Keramički proizvodi mogu se prema tehničkim svojstvima svrstati u grubu i finu keramiku, a prema fizikalnim karakteristikama u poroznu i neporoznu keramiku.

U grubu keramiku ubrajaju se: obična opeka, drenažne cijevi, crijev, cijevi i posuđe od kamenštine i vatrostalni materijali, a u finu keramiku: glazirane i neglazirane pločice, sanitarni proizvodi, porculan, elektroporculan, steatit, proizvodi od kamenine i vatrostalno posuđe.

U porozne proizvode spadaju: neki proizvodi grube keramike, vatrostalni materijali, terakota, fajansa, majolika, kamenina (takvi proizvodi imaju na prijelomu grubu strukturu i privlače jezik kad ih se jezikom dodirne na površini), a u neporozne proizvode ubrajaju se: kamenština, meki porculan (vitreous china), porculan, sinterirani tehnički proizvodi (oksidna keramika), taljeni mulit, taljeni korund itd.

Klasifikacija keramičkih proizvoda prema namjeni vidi se u tabl. 1.

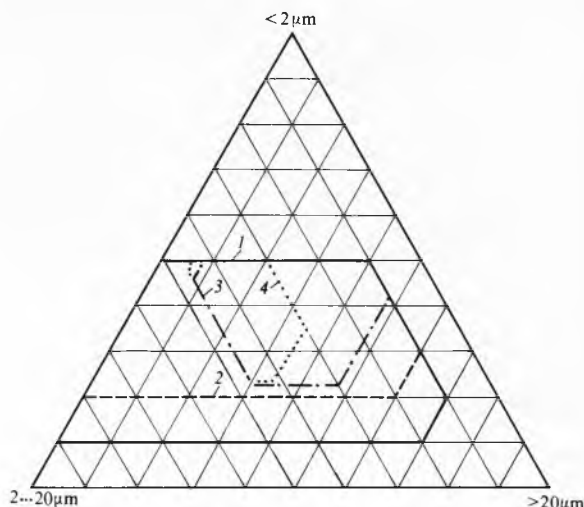
GRUBA KERAMIKA

Opeka i crijev su građevni elementi. Izrađuju se od crvene gline. Za proizvodnju obične građevne opeke primjenjuju se najrazličitije vrste niskotaljivih pješćanih glina, a nekada i laporastih glina koje ne sadrže štetnih primjesa, kao što su veći komadi kamena, grublja zrna vapnenca, oblatak (šljunak), gips, krupne uklopnine organskih tvari itd.

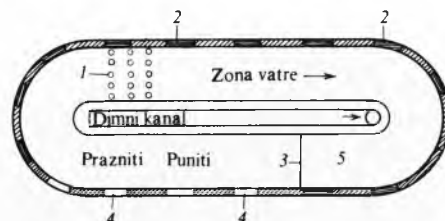
Na dijagramu prema Winkleru (sl. 16) prikazana je veličina zrna s poljima koja najbolje odgovaraju za pojedine ciglarske proizvode (1 područje za punu ciglu, 2 područje za sačastu opeku, 3 područje za crijev, 4 područje za tankostjenu robu).

Crvena se glina najprije melje u kolnom mlinu, a zatim na dva para valjaka. Gline za crijev i ciglu redovno sadrže karbonate. Međutim, ako su karbonati fino raspodijeljeni u glini, oni poboljšavaju njena svojstva jer djeluju za vrijeme pečenja kao topitelji koji snizuju temperaturu sinteriranja. Ako je, što se

često događa, taj vapnenac u glini u obliku manjih ili većih oblutaka, veličine zrna kukuruza, lješnjaka ili čak oraha, mora se samljati. Inače, ako komadi vapnenca zaostanu u glini, tokom pečenja pretvaraju se u kalcij-oksidi, koji u prisutnosti vlage prelazi u kalcij-hidroksid, što u crijevu stvara rupice koje pro-



Sl. 16. Dijagram (prema Winkleru) ovisnosti podobnosti gline za ciglarske proizvode o veličini zrna za: 1 punu ciglu, 2 šuplju ciglu, 3 crijev, 4 tankostjenu šuplju predmete



Sl. 17. Shema tlocrta okrugle peći. 1 otvori za ubacivanje ugljene prašine ili za uljne ili plinske plamenike (otvori se nalaze po cijeloj peći, a sapnice ili plamenici premještaju se po njima), 2 zazidani otvori, 3 pregrada od papira (namješta se prema vatri), 4 otvori za punjenje, pražnjenje i hlađenje, 5 zona predgrijavanja

Tablica 1

KLASIFIKACIJA KERAMIČKIH PROIZVODA PREMA NAMJENI

Proizvodi za široku potrošnju	Građevna keramika	Vatrostalni proizvodi	Kiselostalni proizvodi	Tehnički proizvodi	Abrazijski keramički proizvodi
Zemljani proizvodi	Proizvodi od zemlje ili ilovače (opeke)	Silika ili dinas	Kemijska kamenština	Tvrđi porculan (elektroporculan)	Silicij-karbidni
Terakota	Majolika (pločice)	Šamotni	Kemijski porculan	Mulit	Korundni
Fajansa, majolika (posuđe, ukrasni predmeti)	Kamenština (cijevi i tehnički proizvodi)	Cirkonski	Proizvodi od ugljika i grafita	Steatitni	Dijamantni
Kamenina (fina keramika, posuđe, ukrasni predmeti)	Kamenina (zidne pločice, podne pločice, kaljevi za peći, mozaik)	Forsterit		Proizvodi od taljene gline	Karbidni
Vatrostalno posuđe		Magnezitno-kromitni		Kordijeritni	Nitridni
Porculan, tvrdi (posuđe, ukrasni predmeti)	Vitreous china (sanitarni proizvodi)	Dolomitni		Cirkonski	Titanati
Porculan, mekani (posuđe, ukrasni predmeti)		Opeke od periklasa		Karbidni	Oksidna keramika
Porculan, koštani (posuđe, ukrasni predmeti)		Silicij-karbidni		Nitridni	Cermeti
		Korundni			

puštaju vodu i takav crijep postaje neupotrebljiv. Vapnenac u cigli stvara dodatna naprezanja i cigla puca. Zbog toga se glina u toku preradbe najprije melje u kolnom mlinu s perforiranim podom (otvori 8...10 mm), zatim se prerađuje preko valjaka, od kojih prvi par ima razmak od 3 mm, a drugi oko 1 mm (specijalni valjci imaju razmak od 0,8 mm). Crijep i opeke peku se obično na temperaturi od 950...1000 °C, već prema vrsti gline u tunnelskim ili kružnim pećima. Kružne peći imaju loživi prostor koji se prstenasto spaja u zatvoreni krug (sl. 17).

Kaljevi služe za gradnju sobnih peći. Oni se sastoje od lica, koje može biti glatko i reljefno, i od ruba kojim se međusobno pričvršćuju. Lice se obično prekriva glazurom. Vijenac na kalju, koji se nalazi s unutrašnje strane, mora izdržati brzo zagrijavanje peći, a da pri tome ne pukne. Kao sirovina za proizvodnju kaljeva služe crvene, sive i zelene plastične gline koje sadržavaju željeza, pijeska i vapnenca. Kao dodatak za mršavljenje vrlo masnih glina upotrebljava se šamotno brašno ili sitnozmatni kremeniti pijesak. Da se omogućiti upotreba različitih glazura i da se osigura njihova veza na kalj, dodaju se različiti lapori i brašno vapnenca. Sadržaj kalcij-karbonata ne smije biti veći od 20...30%. U plastičnom stanju dodaju se glini mršavila, potrebna da se dobiju karakteristična svojstva proizvoda. Ako se lice kalja izrađuje od sloja gline koja je potpuno homogena i koja daje glatku površinu proizvoda, a uz to je i sirovina koja se bijelo peče, taj se sloj zove platira. Na taj se sloj dodaje sloj gline koji sadrži šamotno zrno. Kaljevi se oblikuju prešanjem ili lijevanjem. Veći i kompliciraniji komadi se lijevaju, a standardni se prešaju. Prešaju se prešama niskih tlakova. Komadi plastične mase, vlažnosti do 25%, dospijevaju među udarna lica i tako se stvara tijelo kalja, kojemu se tada automatskim postupkom dodaje i vijenac. Da bi vanjska površina kalja bila glatka i ravna, kaljevi se bruse nakon prvog pečenja specijalnim strojevima za brušenje. Kaljevi se danas upotrebljavaju i za gradnju električnih termoakumulacijskih peći.

Klinker-opeke su proizvodi pečeni do potpunog sinteriranja crijepa. U klinker-opeke ne ubrajaju se proizvodi sinterirani samo na površini. Klinker-opeke upotrebljavaju se za oblaganje tvorničkih podova i stijena izloženih velikim naprezanjima. Te se opeke mogu upotrijebiti i za pročelja koja se ne žbukaju. Međutim, zbog toga što nisu porozne, ne vežu se žbukom kao porozne opeke. Kao sirovina za proizvodnju klinker-opeka upotrebljavaju se one vrste gline koje se ne tale na niskim temperaturama, ali koje imaju ipak visok stupanj sinteriranja. Prilikom pečenja ne smiju se pojaviti deformacije. Glavna je odlika takvih proizvoda njihova mehanička čvrstoća. Glina ne smije sadržavati vapnenac. Klinker-opeke obično se peku na temperaturi od 1150...1250 °C. Oblikuju se u vakuumskim prešama tako da se trak mase reže na propisane dimenzije. Izrađuju se suhim, polusuhim i plastičnim postupkom.

Kanalizacijske cijevi. Keramičke cijevi od kamenštine pečeni su proizvodi koji ne propuštaju vodu. Izrađene su od plastične gline, a pokrivene su glazurom izvana i iznutra ili samo iz-

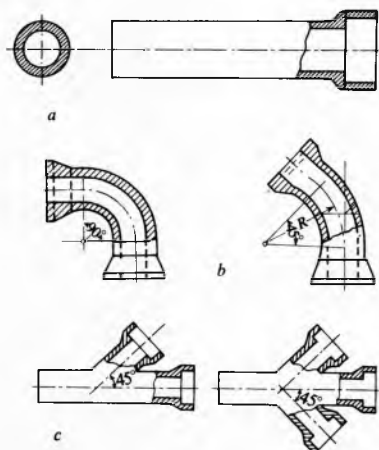
nutra. Kanalizacijske cijevi obično su okruglog presjeka s jednako debelim stijenka. Osim ravnih cijevi, izrađuju se i fazonski dijelovi i račve s kutovima od 45° i 60°, lukovi od 30°...45°, spojni dijelovi, prijelazni komadi itd. Promjer cijevi iznosi 50...1000 mm sa stijenka od 10...50 mm (sl. 18a). Cijevi od kamenštine upotrebljavaju se za odvod kiselih i lužnatih otpadaka iz kemijskih tvornica i iz laboratorija. Katkad se takve cijevi upotrebljavaju i kao vodovodne cijevi. Glina za proizvodnju kanalizacijskih cijevi ne smije sadržavati pirit ni gips. Prilikom pečenja pirit, naime, stvara željezne okside, uz izdvajanje plina i stvaranje napuklina na cijevima. Željezo-oksidi stvara s kremenom niskotaljive silikate, koji mogu zbog taljenja oštetiti površinu cijevi. Gips na visokim temperaturama rasпада se na sumpor-dioksid i kalcij-oksidi, pa tako nastali plin može uzrokovati napuhavanje, dok kalcij s alumosilikatima stvara niskotaljive silikate koji smekšaju materijal. Da se smanji stezanje, dodaju se glinama tvari za mršavljenje, a to su uglavnom fino mljeveni šamot ili kremeniti pijesak. Za oblikovanje kanalizacijskih cijevi služe vertikalne pužne preše. Kad cijev izađe iz usnika preše, reže se na duljinu od 1...2 m. Ručno ili automatski izrađuju se žljebovi na krajevima cijevi (izvana pri vrhu, a iznutra uz kolčak). Žljebovi su potrebni da bi se osigurala čvrsta veza među cijevima prilikom montaže. Fazonski dijelovi proizvode se tako što se cijevi savijaju neposredno nakon izlaska iz preše (sl. 18b), dok se račve (sl. 18c) izrađuju garniranjem nakon što su se cijevi nešto posušile. Cijevi se peku na temperaturi od 1150...1250 °C.

FINA KERAMIKA

Zidne, podne, pročeljne i mozaik-pločice proizvode se uglavnom s glazurom koja stvara glatku, staklastu i nepropusnu površinu. Glazura omogućuje održavanje higijenskih uvjeta (lako čišćenje, bakterije ne prodiru u zid itd.), što je njihova primarna funkcija. Glazurom se, osim toga, postiže određeni estetski ugođaj. Zbog toga ona ne smije pucati, jer pločice gube svoju funkciju. Za vrijeme hlađenja masa i glazura se stežu, pa uvijek postoji određena naprezanja među njima. Stoga je potrebno izraditi takvu masu i glazuru s usklađenom toplinskom rastezljivošću, tako da se masa uvijek nešto više steže nego glazura. Zbog toga će glazura biti pod malim pritiskom, pa neće pucati. Za pečenje fine keramike upotrebljavaju se uglavnom tunnelske peći različitih izvedbi. Za pečenje zidnih i podnih pločica izvode se peći s kanalom različitih dimenzija. Svjetli otvor često iznosi 1 × 1 m, a duljina peći 50...120 m. Peći za sanitarnu keramiku obično su dulje (100...120 m) i imaju veće profile kanala jer se radi o većim predmetima, dok su peći za pločice i porculan nešto kraće (70...100 m). U posljednje vrijeme razvijaju se peći za brza pečenja. One imaju niže svodove i mogućnost ubacivanja svježeg zraka u pojedine dijelove peći, gdje se predmeti naglo hlade i tako se skraćuje vrijeme pečenja. Visina kanala nekada iznosi samo 12 cm. Nastoji se skratiti pečenje u ciklusu do 1 h. To zahtijeva takvu peć u kojoj se može regulirati temperatura tako da se predmeti za 10 minuta mogu zagrijavati od 600 na 1200 °C i ohladiti se za 5...7 minuta od 1200 °C na 650 °C. U konvencionalnim pećima proces traje oko 50 h za biskvitno pečenje, a oko 15 h pečenje biskvita s glazurom (glazurno pečenje).

Zidne pločice (majolika) izrađuju se u Evropi, uglavnom s dimenzijama 15 × 15 × 0,5...0,6 cm, 20 × 20 × 0,6...0,7 cm, rjeđe imaju dimenzije 20 × 15 × 0,6 cm, a u Americi s dimenzijama 10,8 × 10,8 cm. Evropski komitet za standardizaciju (Comité Européen de Normalisation — CEN) donio je norme koje sve keramičke pločice svrstavaju u modularni sustav. Osnovna je dimenzija $M = 100$ mm, a $2M$, $3M$ i $4M$ mogu biti množitelji ili djelitelji. Ostale dimenzije pripadaju nedomularnom sustavu.

Već prema topitelju, proizvode se dva tipa zidnih pločica: kalcijeva kamenina i kamenina glinenca. U Italiji, koja je jedan od najvećih proizvođača keramike na svijetu, proizvodi se kalcijeva kamenina, jer to diktiraju raspoložive sirovine, dok se u ČSSR i Njemačkoj još i danas proizvodi kamenina glinenca (od kaolinske gline). Osušene pločice peku se prvi put bez glazure (biskvitno pečenje), i to kalcijeva kamenina na temperaturi od ~ 1050 °C, a kamenina glinenca na 1150 °C. Već prema tipu,



Sl. 18. Keramičke cijevi: a ravna cijev, b lukovi, c račve

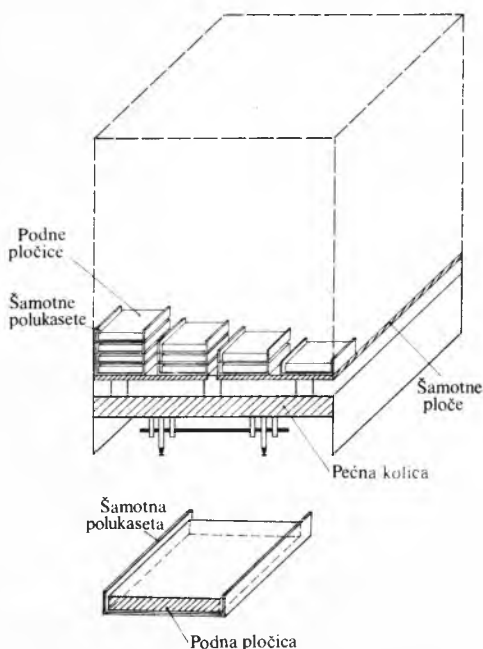
poroznost pločica je različita. Kalcijeva kamenina upija više od 20% vode, a kamenina glinena više od 14%. Tako pripremljene pločice glaziraju se pomoću posebnih uređaja (postrojenja za glaziranje), gdje se prelijevaju glazurama pomoću sapnica, a kad se žele postići posebni efekti, pločice se prskaju glazurama. Nakon toga se ponovno peku na temperaturi koja je niža za 70...100 °C od one na kojoj je provedeno biskvitno pečenje.

Dobra pločica mora imati zvonak zvuk, ne smije sadržavati niti (vlasi) na glazuri i mora imati propisanu čvrstoću na savijanje (JUS predviđa prosječnu čvrstoću na savijanje 15 N/mm², a najmanju 11 N/mm²; DIN predviđa prosječnu 17,5 N/mm², a najnižu 15 N/mm²). Važno je svojstvo zidnih pločica otpornost prema pojavi niti (vlasavosti), jer se na ugrađenim pločicama nakon nekoliko godina pojavljuju fine pukotine glazure; tada pločice više ne vrše svoju osnovnu higijensku funkciju. Otpornost prema pojavi niti ispituje se u autoklavu (prema JUS pod tlakom od 0,5 MPa tokom 1 sata, prema DIN 0,35 MPa i 4 sata).

Zidne se pločice upotrebljavaju za unutrašnje oblaganje zidova. Ugrađuju se pomoću cementne žbuke tako da se priljubljuje rub uz rub pločice (tako se najčešće radi u nas), ili se ostavljaju fuge od 2...3 mm koje se ispunjavaju posebnim kitom koji ne propušta vlagu (tako se obično ugrađuju pločice u Italiji, Njemačkoj i drugdje). Odnedavna se dosta primjenjuje tehnika lijepljenja posebnim organskim i anorganskim ljepljivima. Ako se upotrijebe ljepljiva, zidovi se moraju posebno prirediti da budu ravni i glatki s tvrdom podlogom. Ako je podloga mekana, postoji opasnost da ljepljivo privuče žbuku i da pločica s njom otpadne. Za oblaganje hladnjača, gdje su niske temperature, pločica mora imati gušću strukturu.

Zidne pločice proizvode se jednobojne u različitim bojama ili i s ukrasom u više boja. Kad pločica nije od bijelog crijepa, u glazuru se dodaje cirkon-silikat i boraks ili borna kiselina, a kad su pločice od bijelog crijepa (mješavina kaolina i ostalih komponenata koje se bijelo peku), pločice se prekrivaju prozirnom glazurom. Takve se pločice ukrašuju ispod glazure, i to su danas najkvalitetnije pločice. Ukrašuju se sitotiskom u dvije do tri boje. Ima automatskih uređaja i za ukrašavanje do 6 boja, ali to obično nije masovna proizvodnja. Ako se radi o ukrasu na glazuri, pločice se na uređaju za glaziranje nakon prelijevanja bijelom glazurom ukrašuju preko sirove i suhe glazure i nakon toga se peku. Peku se tako da su pločice odvojene jedna od druge kako bi se spriječilo lijepljenje glazure (sl. 19 i 20).

Danas se intenzivno radi i na razvoju tehnologije pečenja zidnih pločica da bi se ostvarilo istodobno pečenje biskvita,



Sl. 19. Vatrostalna kasete za pečenje glaziranih pločica

glazure i ukrasa, i to sve u ciklusima od 1 h. Takve pločice, međutim, nemaju još zadovoljavajući estetski izgled zbog sitnih mjehurića u glazuri.

Slično milovci, pirofilit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ima listastu strukturu pa je pogodan za oblikovanje suhim postupkom. Zbog svojih svojstava, kao dodatak masama za zidne pločice smanjuje stezanje, često se upotrebljava kao dodatak masi za proizvodnju pločica. U količini 4...5% već djeluje pozitivno na kvalitetu pločica.



Sl. 20. Glazirane pločice u kasetama za pečenje na pećnim kolicima

Proizvodnja zidnih pločica u svijetu konstantno raste. Italija je jedan od najvećih proizvođača na svijetu s više od 100 tvornica. U velike proizvođače ubrajaju se ČSSR, Njemačka, Francuska, Španjolska i Engleska, a u Aziji Kina i Japan. SAD uvoze pločice, iako su veliki proizvođač.

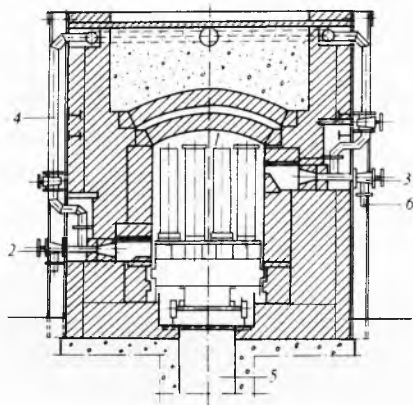
U nas ima nekoliko tvornica keramičkih zidnih pločica: Jugokeramika – Zaprešić, FKP – Bratunac, Toza Marković – Kikinda, Kosmetmineral – Kosovska Kamenica, Boris Kidrič – Titov Veles. Poznate su sirovine za zidne pločice u nas: glina Blatuša, Vrginmost; glina Kokirevo, Vojnić; glina Pedalj, Dvor na Uni; prijedorske gline; glina Globoko, Brežice; glina Valjevo; glina Pehčevo; kaolinizirani granit Motajica, Bosanski Kobaš; glina Koceljevo; kaolinizirani granit Karačevo, Kosovska Kamenica; kaolin Bratunac.

Podne pločice proizvode se u više kvaliteta s obzirom na sastav mase i temperaturu pečenja. Po JUS razlikuju se sinterirane (upijaju do 2% vode), klinker-pločice (upijaju 2...6% vode) i porozne pločice (upijaju 6...15% vode). Klasifikacija CEN razvrstava keramičke pločice u tri grupe prema postotku upijanja vode: I do 3% (nisko upijanje), IIa 3...6% i IIb 6...10% (srednje upijanje) i III preko 10% (visoko upijanje). Sinterirane i klinker-pločice proizvode se od gline s vrlo malim postotkom karbonata (do 2%), dok se porozne pločice proizvode od gline s većim sadržajem karbonata (dolomita). Proizvode se u mnogo dimenzija i oblika, ali najčešće su dimenzije 10 × 10, 7,5 × 15, 20 × 10, 25 × 25, 30 × 20, 30 × 30 i 30 × 40 cm.

Peku se jednom ili dva, a rjeđe i tri puta (specijalni ukrasi). Kad se proizvode jednobojne pločice s efektima postignutim prskanjem (plamenaste, porfir-pločice itd.), obično je dovoljno jedno pečenje. Ta se tehnologija primjenjuje i za guste proizvode (sinterirane ili klinker-proizvode). Dvostruko se peče kad se proizvode porozne pločice i kad se želi ukrasiti življim bojama. Već prema sastavu, pločice se peku na različitim temperaturama: sinterirane na 1150...1200 °C, klinker-pločice na ~1150 °C, a porozne pločice na 1050...1100 °C. Kad se pločice dva puta

peku, slažu se biskvitno u slogove, a kad se jednom peku, slaže se pločica do pločice u jednom redu.

Osim glaziranih podnih pločica proizvode se i neglazirane, i to u različitim bojama. Tada je dovoljno jedno pečenje, a pločice se slažu na kolica obično u slogovima prema profilu kanala peći (sl. 21).



Sl. 21. Presjek tunelske peći. 1 pećni kanal, 2 donji plamenik, 3 gornji plamenik, 4 dovod zraka za izgaranje, 5 potpećni kanal, 6 plinovod

Podne pločice zamjenjuju sve ostale materijale (drvo, kamen i sl.) za prekrivanje podova. Plastični materijali, naime, nemaju takva svojstva da bi mogli zamijeniti keramiku.

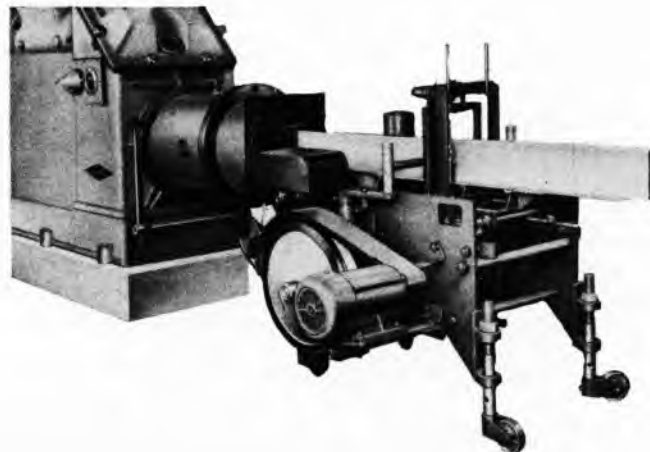
Podne pločice ugrađuju se cementnom žbukom ili različitim sintetskim ljepljivima. Ako se pločicama oblaže bazen, na stražnjoj strani izvode se utori u obliku lastina repa da ne otpadnu sa zida. Ako se glazirane pločice ugrađuju u javne zgrade s velikom frekvencijom posjetilaca, u glazuru se dodaju zrnca korunda da površina postane malo hrapava, čime se smanjuje opasnost od klizanja, ili se izvode posebne neglazirane reljefne linije. Tvrdća je glazure propisana i mora biti veća od 5 prema Mohsovoj skali. Glazura pločice mora biti otporna prema pojavi niti, a propisana je najmanja prosječna čvrstoća pločice na savijanje (JUS: 20 N/mm², a najniža pojedinačna 15 N/mm²). Za industrijske hale upotrebljavaju se podne pločice koje su do 50% deblje od običnih (12–15 mm, pa čak i do 20 mm debljine), da budu otporne na udar transportnih sredstava.

Industrija podnih pločica najrazvijenija je u Italiji, gdje danas ima više od 300 tvornica, koje zadovoljavaju 80% potreba Evropskoga zajedničkog tržišta. U našoj zemlji naglo se razvija takva industrija. U 1974. godini bile su samo 3 tvornice. Danas ih ima znatno više (Keramika – Nova Gorica, TKP – Gorenje, IGK – Trebnje, Jugokeramika – Vojnić, TKP – Potpićan, Jugokeramika – Dvor na Uni, Keramika – Mladonovac, FKP – Zorka, Šabac, Toza Marković – Kikinda, Kosmetmineral – Kosovska Kamenica, Sanakeram – Sanski Most, EKK – Prijedor, »B.K.« – Titov Veles, FKP – Ub i Polet – Bečej).

Pročelne pločice za pročelja spadaju po svojstvima mase u podne sinterirane pločice ili klinker-pločice. Mogu biti glazirane i neglazirane. Izrađuju se uglavnom tehnologijom izvlačenja plastičnim postupkom vakuumskim prešama (sl. 22), a rjeđe prešanjem suhe mase kao podne pločice. Na stražnjoj se strani izvedu potrebni utori u obliku lastina repa jer to, zbog toga što nisu porozne, omogućuje njihovo vezanje za zid. Ako se pločice oblikuju izvlačenjem, vodilicama se u usniku preše formiraju potrebni utori. Ako se oblikuju prešanjem, stražnja se strana izrađuje pomoću gumenih uložaka.

Pročelne pločice obično se ugrađuju u donjim dijelovima pročelja, koji su najviše izloženi oštećenjima od promjene temperature, vlage, nečistoća i sl. Kao podne i zidne pločice, mogu se lijepiti različitim ljepljivima, ali je potrebno posebno prirediti zidove da tanak sloj ljepljiva prihvati pločicu po čitavoj površini. Pročelne pločice upotrebljavaju se u građevinama za

specijalnu namjenu (klaonice, hladnjače i sl.), jer omogućuju održavanje higijenskih uvjeta (lako čišćenje i pranje bez oštećenja zida).

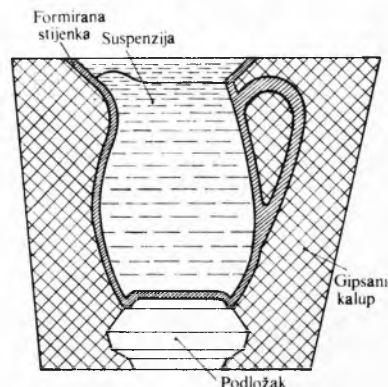


Sl. 22. Vakuum-preša za izvlačenje pročelnih pločica

Mozaik-pločice mogu biti porozne, sastava sličnog zidnim pločicama, i neporozne, slične podnim pločicama. Razlika je u tome što se u masama za izradbu mozaik-pločica često nalazi veća količina stakla (i do 40%). Mozaik-pločice peku se u pećima niskog svoda. Obično su mozaik-pločice složene u jednom redu jedna do druge. Ciklus pečenja je dosta kratak jer mozaik-pločice imaju male dimenzije pa nisu osjetljive na pucanje u peći kao zidne i podne pločice. Mozaik-pločice proizvode se obično u dimenzijama 2×2, 3×3 i 4×2 cm. Ugrađuju se specijalnim strojevima u kojima se mozaik-pločice slažu licem na ljepljivi papir formata 30×30 cm ili većih dimenzija. Tako prilijepljene pločice polažu se na žbuku zida ili na priređeno ljepilo na zidu. Kad su mozaik-pločice vezane za zid, pomoću vode skida se papir s njihova lica. Sve se više primjenjuje postupak da se mozaik-pločice s naličja lijepe na mrežu od tankih najlonskih niti razmaknutih jedna od druge 0,5–1 cm. Zatim se režu u ploče 30×30 cm ili veće i tako se postavlja na žbuku ili na zid na koji je nanijeto posebno ljepilo. Tada najlonske niti ostaju ispod mozaik-pločica u žbuci ili ljepilu, ali kako zauzimaju malu površinu, ne utječu na ukupni efekt vezivanja mozaik-pločica na zid. Mozaik-pločice malo se upotrebljavaju. Ugrađuju se u ekskluzivne građevine (luksuzni bazeni, stupovi u interijerima i sl.). U nas sada postoji tvornica mozaik-pločica u Prijedoru, kapaciteta oko 300000 m²/god.

SANTARNI PROIZVODI

Sanitarni proizvodi oblikuju se lijevanjem. Glinena suspenzija sadrži oko 33% vode. Da se masa razrijedi, dodaje se vodeno staklo, soda i neki organski spojevi. Kvalitetna masa za šuplji



Sl. 23. Oblikovanje keramičkih predmeta lijevanjem u gipsanom kalupu

lijev mora ispunjavati sljedeće uvjete: a) trajanje stvaranja stijenke treba da iznosi 2...3 h, b) masa mora biti u tekućem stanju i bez grudica, c) početno stezanje ne smije biti veliko da bi se spriječila unutrašnja naprezanja koja bi uzrokovala pukotine i d) masa mora imati takva svojstva da izrađeni sirovi komadi imaju takvu čvrstoću da se s njima može manipulirati bez oštećenja. Postupak oblikovanja lijevanjem pronađen je oko 1780. u Francuskoj. Lijeva se u sadreni kalup koji ima šuplji prostor jednak vanjskom obliku predmeta što ga treba izraditi (sl. 23). Razlikuju se puni i šuplji lijev. Puni je lijev kad se u sadreni kalup između dviju stijenki nalijeva masa, a predmet se oblikuje tako da se obje strane oblikuju prema kalupu. Tada je potrebno dolijevati masu nakon stezanja zbog gubitka vode. Šuplji se lijev izvodi tako da se u kalup nalije masa i nakon što se stvorila stijenka potrebne debljine ostatak se mase izlije iz kalupa. Najmoderniji pogoni su automatizirani a oblikovanje se vrši postupkom punog lijeva. U nas taj postupak još nije uveden.

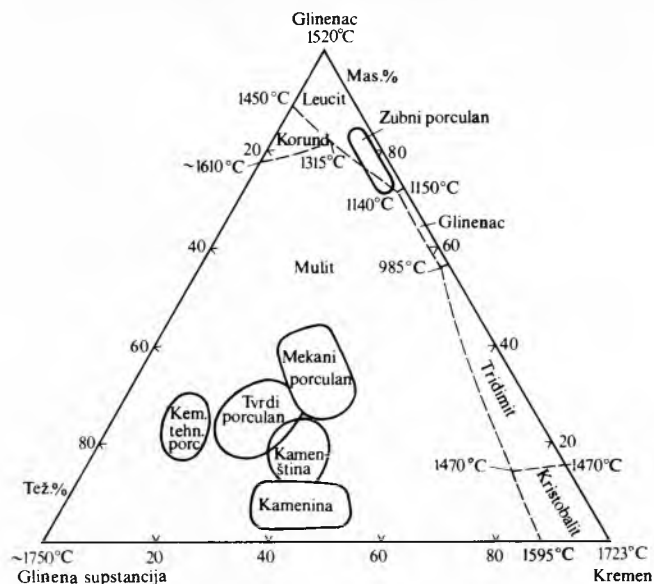
Sanitarni predmeti, zahodске školjke i umivaonici, danas se uglavnom proizvode u kvaliteti mekog porculana zvanog *vitreous china*. To je materijal koji upija samo 0,1...0,5% vode. Prije su se takvi predmeti proizvodili od kamenine koja upija 5...6% vode. U trgovini se takvi proizvodi često deklariraju kao sanitarni porculan, iako njihov materijal nema karakteristiku porculana u konvencionalnom smislu. Sanitarna keramika peče se nakon glaziranja, pa se odjednom peče i masa i glazura. Uobičajene temperature pečenja su 1250 °C. Bijele glazure sadržavaju kositar-oksidi ili silikat (do 15%). Dodaje se 3...5% kositar-oksida. Zbog visoke cijene danas se kositar-oksidi vrlo rijetko upotrebljavaju.

Sve strožiji higijenski zahtjevi, kao što su otpornost glazure na kemikalije, detergente i ostale agense, a osobito otpornost prema abraziji, diktiraju upotrebu gušćih masa. Ako se pri upotrebi ošteti glazura, a materijal je porozan, bakterije će se ugnijezditi u pore materijala i bit će ih teško ukloniti. Ako je materijal gust i bez pora, predmet s oštećenom glazurom još je upotrebljiv iako estetski izgled više ne zadovoljava. U Jugoslaviji postoje tri tvornice sanitarne keramike: Jugokeramika – Zagreb, Keramika – Mladenovac, FSK – Ograđen.

PROIZVODI ŠIROKE POTROŠNJE

Posuđe od kamenine, mekog porculana (*vitreous china*) i porculana uglavnom se oblikuje tokarenjem (plastično formiranje); danas se već u najmodernijim tvornicama ravna roba proizvodi prešanjem, a šuplja roba (vrčevi i sl.) lijevanjem.

Keramička masa melje se na određenu finoću, zatim se filtrira kroz filtarske preše na vlažnost kolača od oko 22...24%.



Sl. 24. Trokomponentni dijagram: glinena supstancija—kremen—glinenac, s oznakom područja sastava pojedinih proizvoda

Tako dobivene pogače pretvaraju se vakuumskim prešama u oblike određenih dimenzija, već prema predmetu koji će se tokariti. Oblike se režu u kriške, a zatim razvlače u listove.

Porculan se peče vrlo oprezno i pri tome se pazi da u jakoj vatri s dovoljno kisika izgore organske supstancije u masi i nataložena čađa u prvim zonama peći, zatim se pečenje provodi uz višak CO₂ (reduktivni plamen). Time se postiže da se željezo koje se nalazi kao Fe₂O₃ prevede u dvovalentno FeO, koje se onda pretvara u blijedozelenkasti silikat željeza i tako daje crijepu željenu bijelu boju (Fe₂O₃ boji crijep žuto). U tom dijelu žarne zone temperatura je na početku ~1080 °C, a na kraju ~1300 °C; nakon toga se do konačne temperature peče u neutralnoj atmosferi. Porculan se odlikuje bjelinom i prozirnošću. Tvrdi porculan ima visoku mehaničku otpornost na udarce. To svojstvo poprima zbog strukture materijala koju čine kristali mulita (3Al₂O₃ · 2SiO₂). Sastavi masa porculana prikazani su na sl. 24. Posuđe se obično ukrašuje pomoću preslikača, sitotiska i izvlačenja linija. Preslikači, zlato i platina na glazuri peku se na temperaturama 750...780 °C. Ukrašuje se koloidnim zlatom 11...13%. Ono se priprema s različitim smolama i uljima, koji izgore za vrijeme pečenja. Ako se radi s kobaltnim bojama i nekim drugim oksidima, peče se na temperaturama od 1250...1400 °C.

Postoje tri tehnike oslikavanja s određenim temperaturama pečenja. Ukrašavanje na glazuri (nadglazurno dekoriranje) ima prednost, jer se mogu izabrati dobri predmeti, a otpad je pri pečenju ukrasa minimalan. Nedostatak je takva postupka u tome što se uz intenzivnu upotrebu (hoteli) ukras brzo briše, pogotovo zlatne i kobaltne linije. Ukrašavanje na biskvitu i podglazurna tehnika ukrašavanja je najkvalitetniji postupak, jer se dobivaju lijepi obrisi ukrasa kroz prozirniju glazuru. Ukras je trajan, ali je nedostatak postupka u tome što je relativno visok otpad pri pečenju glazure, pa je taj postupak vrlo skup i upotrebljiv samo za specijalne narudžbe. Zbog toga je u posljednje vrijeme razvijen postupak tzv. ukrašavanja na glazuri (uglazurno dekoriranje). On se sastoji u tome da se na gotovim, glaziranim, bijelim predmetima povlače linije, a zatim se oni peku na temperaturi od 1200...1300 °C. Tada glazura omekša, boja difundira u glazuru i veže se tako čvrsto da se pri upotrebi ne briše. Taj se postupak sve više primjenjuje, pogotovo u proizvodnji hotelskog porculana.

Košani porculan proizvodi se gotovo od 50% košanog pepela tj. od fosfata. Zbog malog sadržaja gline masa nije dosta plastična i u sirovom stanju ima malu mehaničku čvrstoću. Zbog toga se svaki komad mora posebno stavljati u pijesak prilikom pečenja. Predmeti se peku na temperaturi od 1200 °C, a poroznost pečenih proizvoda iznosi 0,3...2,0%. Košani porculan proizvodi se u Engleskoj, a zanimljivo je spomenuti da je na evropskom kontinentu nekoliko pokušaja proizvodnje završilo neuspjehom.

Parijan je masa koja se upotrebljava za izradbu malih skulptura koje se ne glaziraju, a ispečene imaju određeni sjaj, tako da izgleda kao da su od mramora (s otoka Parosa u Grčkoj). S obzirom na velik sadržaj glineca, ta se masa ostakljuje bez ikakvih dodataka, a smatra se da su to porculanske mase u konvencionalnom smislu. Sadrže obično 60% glineca, a nekada se masi dodaju i frite. Peče se na temperaturi od 1235 °C.

Hotelski porculan (američki tip) karakterističan je po tome što ima relativno veliku čvrstoću na udar. Neglaziran upija 0...0,3% vode. Na tankim je mjestima proziran. Peče se na temperaturi od 1280...1300 °C. Obično je bijel. Posuđe s tanjim stijenkama, koje se upotrebljava u kućanstvu, izrađeno je obično od iste mase.

Porculan za zube izrađuje se od mase koja se sastoji od glineca s nešto kremenom uz vrlo mali dodatak kaolina ili gline. Kao i predmeti od parijana, porculan za zube sam se u vatri ostakljuje, tj. poprima sjaj pomoću topitelja u masi.

Vatrostalni porculan. Mase za vatrostalni porculan sadržavaju obično veliki postotak aluminij-oksida (42...45%). Da se povisi sadržaj aluminij-oksida, često se masi dodaje kijaniti (disten Al₂O₃ · SiO₂). Tako se dobiva visoki postotak mulita (3Al₂O₃ · 2SiO₂), koji tvori štapičaste kristale, što materijal

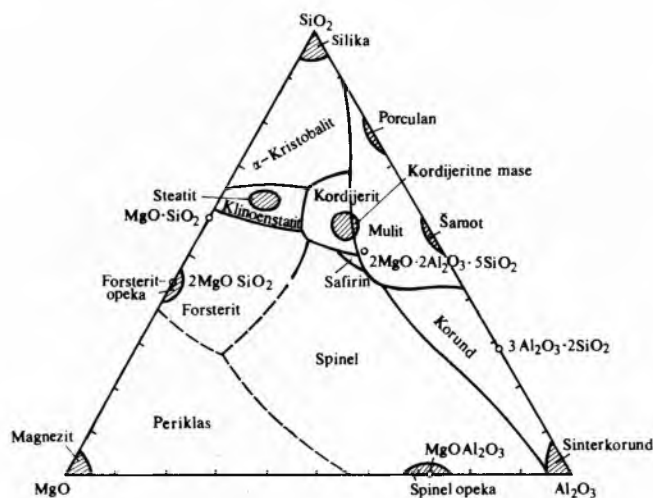
čine mehanički i termički otpornim. Često se dodaje milovka, kojom se povećava otpornost na temperaturne promjene. Vatrostalni porculan upotrebljava se u elektrotehnici i za izradbu kuhinjskog posuda. Obično se u tim posudama jelo servira na stol.

TEHNIČKI PROIZVODI

Elektroporculan (v. *Elektrotehnički materijali*, TE 5, str. 79). Tehnološki proces proizvodnje elektroporculana praktički je jednak procesu za proizvodnju porculana za kućanstvo, jedino što se pri sastavu mase uzimaju u obzir električna svojstva materijala. Svakako je problem znatno jednostavniji kad se proizvodi porculan za niskonaponske mreže i postrojenja, jer porculan za visoki napon mora imati veliku mehaničku čvrstoću na istezanje (izolatori za dalekovode), visoku izolacijsku sposobnost i dobra termička svojstva (v. sl. 49, TE 5, str. 79).

Povećanjem sadržaja glinenca povećava se mehanička čvrstoća i žilavost elektroporculana, ali se pogoršavaju električna svojstva. Da se poboljšaju električna svojstva, dodaje se masi za proizvodnju elektroporculana barij-oksidi kao topitelj uz dodatak silimanita, glinice ili cirkon-silikata. Pokazalo se da se dodavanjem cirkon-silikata smanjuju dielektrični gubici, pa su cirkonski porculani pogodni kao izolatori u visokofrekventnim uređajima. Ako se elektroporculan glazira, potrebno je i svojstva glazure prilagoditi traženim zahtjevima. Elektroporculanski predmeti oblikuju se prešanjem (male dimenzije) ili tokarenjem (veće dimenzije). Prešaju se obično suhe mase (vlažnost ovisi o predmetu i iznosi 1,5...7%). Oblikuju se alatima izrađenim od specijalnih tvrdih čelika, jer su izloženi trošenju zbog kremenca u masi. Ako se proizvode komadi velikih dimenzija, kolači dobiveni iz filterske preše najprije se protjeraju kroz vakuumsku prešu iz koje se izvlače oblice promjera većeg od budućeg izolatora (u nas ima najveći usnik preša u tvornici porculana u Novom Sadu, promjer 750 mm). Oblica se zatim tokari na posebno konstruiranom tokarskom stroju. Istokareni izolatori se suše, glaziraju i peku u komornim pećima. Ako su izolatori velikih dimenzija, peku se uz posebni režim za svaki tip izolatora (veliki izolatori zahtijevaju duže pečenje). U nas postoji više tvornica elektroporculana: u Novom Sadu, Arandelovcu, Izlaku, Kamniku i Sarajevu.

Kordijeritne mase. Osnovna sirovina za pripremu kordijeritnih masa jesu pogodne mješavine glina i milovke ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Na trokomponentnom dijagramu $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (sl. 25) vidi se područje sastava kordijeritnih masa.

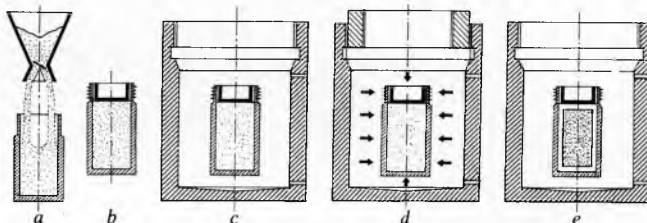


Sl. 25. Trokomponentni dijagram $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ s područjima sastava određenih proizvoda

Proizvodi od kordijeritnih masa otporni su prema temperaturnim promjenama. Polazna masa melje se obično mokrim postupkom. Suhim postupkom, naime, ne može se masa dobro izmiješati. Oblikuje se prešanjem u specijalnim čeličnim matricama. Proizvodi od kordijeritnih masa upotrebljavaju se u elektro-

tehnicima za izradbu niskonaponskih izolacijskih proizvoda (perle, izolatori na prekidačima, kondenzatori, cjevčice itd.) i vatrostalnih materijala (nosioci spirala električnih peći za kućanstvo, izolacijski dijelovi aparata za kućanstvo itd.). Od kordijeritnih masa proizvodi se i vatrostalno porculansko posuđe, te vatrostalni pribor na kojem se peče keramika (podložne ploče, kasete, nosači, podlošci i kapsule). U nas se kordijeritni materijali proizvode u Prijedoru, Kamniku i Izlaku.

Steatit (v. *Elektrotehnički materijali*, TE 5, str. 80). Osnovna sirovina za proizvodnju steatita je milovka, magnezij-silikat (milovke), nazvan masnik (sl. 25). Steatit se odlikuje velikom mehaničkom čvrstoćom, do dva puta većom od porculana. Zbog toga se upotrebljava za strojne dijelove (kolotur, vodilice i sl.) koji su podložni trošenju. Budući da je milovka neplastična sirovina, obično se dodaju plastične litne gline (5...10%), kako bi se steatitne mase mogle oblikovati. Dodatak gline ujedno snižuje temperaturu sinteriranja. Čista milovka ima temperaturu tališta višu od 1500°C , pa se glini dodaje glinenac (do 10%) kao topitelj radi sniženja temperature sinteriranja.



Sl. 26. Shema izostatskog prešanja. a) punjenje elastične forme, b) zatvaranje elastične forme, c) stavljanje forme u prešni medij, d) prešanje, e) dekompresija i rezultirajući otpresak

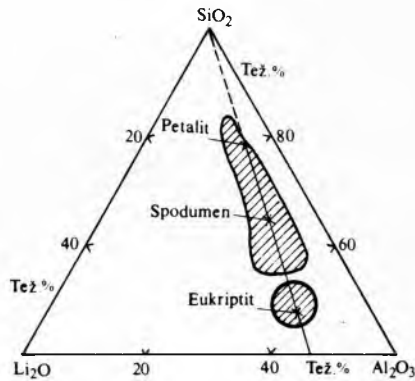
Oblikuje se uglavnom prešanjem suhe praškaste mase (1,5...5,0% vlažnosti) alatima od specijalnih tvrdih čelika. Teško se oblikuje plastičnim postupkom, jer se milovka zbog lisnate strukture može tako orijentirati da u toku pečenja nastaju deformacije zbog toga što se materijal različito steže u pojedinim smjerovima. Za kompliciranije komade (kugle i sl.) primjenjuje se izostatsko prešanje u alatima s gumenim čahurama (sl. 26).

Izostatsko prešanje. Postupkom izostatskog prešanja zgušnjava se sirovina u poluzatvorenom kalupu matrici pod tlakom tekućine ili plina. Za oblikovanje se upotrebljava plin ako se istodobno s formiranjem provodi i sinteriranje na visokoj temperaturi. Uz izostatsko prešanje može se proces sušenja provoditi tjednima bez opasnosti da se pojave fine pukotine u toku sušenja. Tako se postiže jednolika i velika gustoća i čvrstoća u sirovom stanju, pa će i stezanje pri pečenju biti manje i jednoličnije. Za taj se postupak ne mogu upotrijebiti obične preše za suho prešanje, a ni preše za izvlačenje. Danas ima automata za prešanje u kojima se proizvodi do 300 kom./sat. Glinenac kao topitelj pogoršava električna svojstva steatita, pa se za proizvode koji se upotrebljavaju kao električna izolacija zamjenjuje barij-karbonatom (do 10%). Steatitni proizvodi peku se na temperaturi od $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$. U nas se steatitni proizvodi izrađuju u Kamniku, Prijedoru i Izlaku.

Litijske mase. Razvoj keramike usmjeren je na pronalazak takvih masa koje su otporne prema naglim temperaturnim promjenama. Takve mase imaju vrlo niski koeficijent toplinskog rastezanja, i to do te mjere da se postiže i negativna vrijednost toga koeficijenta. Takva svojstva se postižu sirovinama koje sadržavaju litij: eukriptit ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), spodumen ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) (sl. 27). Proizvodnja na bazi sirovina s litijem nije jednostavna, jer one imaju vrlo uski temperaturni interval sinteriranja pri pečenju. Pod nazivom *Pyroceram* u staklarskoj industriji proizvodi se posuđe za kuhanje. Takve mase služe za proizvodnju glava za rakete.

Volastonitne mase. Upotreba volastonitnih masa za proizvodnju keramike započela je u SAD, jer su tamo do prije nekoliko godina bila poznata važna nalazišta volastonita (CaSiO_3). U posljednje vrijeme otkrivena su nalazišta volastonita u Finskoj, Jugoslaviji i Keniji, pa se i u Evropi razvija takva proizvodnja. Posebno je važno da mase s volastonitom (sadržaj

volastonita 30...40%) omogućuju vrlo kratko pečenje (kraće od 1 h); već 10% volastonita u masi poboljšava svojstva proizvoda. U procesu pečenja volastonit se ne raspada. To se događa kad se peče vapnenac (CaCO_3) ili dolomit ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$); tada nastaje ugljik-dioksid, koji tvori mjehuriće na glazuri. Volastonit smanjuje termičko rastezanje proizvoda. Za ostale mase pečenje traje i više sati. Za vrijeme pečenja volastonitne mase malo mijenjaju dimenzije. Volastonit je u nas otkriven na Kopaoniku i nalazi se pomiješan s kremenom približno u omjeru 50 : 50% (poznate rezerve iznose nekoliko milijuna tona).

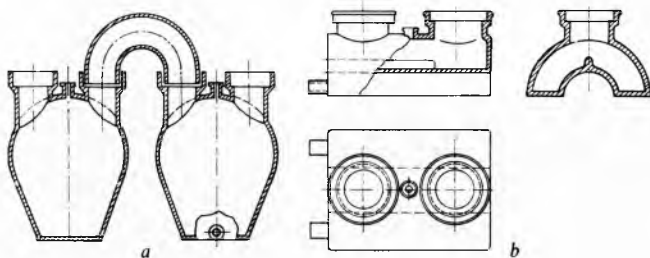


Sl. 27. Trokomponentni dijagram Al_2O_3 — SiO_2 — Li_2O

Rutilne mase. Zbog svoje visoke dielektrične konstante titan-dioksid (TiO_2) može poslužiti kao izolacijski materijal (v. *Elektrotehnički materijali*, TE 5, str. 81). Pojavljuje se u tri modifikacije kao rutil, bрукit i anatas. Iznad 1000°C bрукit i anatas prelaze ireverzibilno u rutil, pa je on jedini kristalni oblik u keramičkim materijalima. Za oblikovanje rutilnih masa potrebno je dodati neku plastičnu veznu glinu. Mogu se izrađivati mase različitog sastava, ali su najčešće s dodatkom barij-karbonata. Dobiva se barij-titanat, koji ima vrlo veliku dielektričnu konstantu. Peče se u čistoj oksidacijskoj atmosferi da ne dođe do stvaranja titan(III)-oksida, koji boji proizvod. On je, osim toga, i poluvodič, pa je neupotrebljiv za izolaciju.

Kiselostalni proizvodi jesu gusti i sinterirani keramički proizvodi koji mogu izdržati povišeni tlak (i na višim temperaturama), otporni su na habanje, ne propuštaju plinove, te su vrlo postojani prema djelovanju kiselina i plinova (prema djelovanju fluor-vodika). Prema svojstvima, postupku izradbe i namjeni, keramički kiselostalni proizvodi mogu se svrstati u dvije osnovne grupe: a) polufini i fini keramički proizvodi i b) proizvodi grube keramike. U prvu se grupu ubrajaju aparature za kemijsku industriju, npr. reakcijske kolone, centrifugalne i klipne pumpe, ekshaustori različitih konstrukcija, injektori, pipci itd. U drugu se grupu ubrajaju različite posude, uparivači, kristalizatori, sublimatori, mlinovi, filtri, sifoni itd. Na sl. 28 prikazane su keramičke apsorpcijske posude.

Sirovine za proizvodnju keramičkih kiselostalnih proizvoda jesu čiste plastične gline koje ne sadrže štetne primjese, kao npr. pirit, sadru, vapnenac, željezo, i u kojima nema topljivih soli. One se, osim toga, jednako stežu i rastežu u svim smjerovima za vrijeme sušenja i pečenja. Sinteriraju se na relativno nižim



Sl. 28. Apsorpcijske posude od kamenštine različitih oblika

temperaturama (1130 ... 1180°C). Da bi se dobili proizvodi određenih svojstava, moguće je aluminij(III)-oksid djelomično zamijeniti krom-oksidom (Cr_2O_3) ili željezo(III)-oksidom (Fe_2O_3), a kremen (SiO_2) tantal-oksidom (Ta_2O_5), cirkonij-oksidom (ZrO_2), kositar(IV)-oksidom (SnO_2), pa i fosfor(V)-oksidom (P_2O_5). Nekada se dodaju oksidi barija, mangana, cinka, kalcija i berilija, kojima se povisuje kemijska postojanost proizvoda, a cirkon(IV)-oksid (ZrO_2) da se povisi i mehanička čvrstoća i otpornost prema djelovanju metalnih legura. Ponekad se dodaje čisti korund ili silicij-karbid (SiC) da se poveća toplinska vodljivost. Neki kiselostalni proizvodi izrađuju se u nas u Bedekovčini i Skopju.

Feriti su spojevi željezo-oksida (Fe_2O_3) sa dva ili više oksida različitih dvovalentnih metala. Takvi feriti nazvani su mekim feritima. U prvoj fazi proizvodnje sirovine se melju u bubnjastim mlinovima s tvrdom željeznom oblogom i željeznim kuglama. Zatim se filtriraju, prešaju i sinteriraju u oksidacijskoj atmosferi u specijalnim tunnelskim pećima. Neki se feriti peku u redukcijskoj atmosferi, a neki u atmosferi dušika. Fino mljevena sirovina može se prešati uz suvišak vode u magnetskom polju, tako da se pojedini kristali mogu lakše orijentirati. Takvi se proizvodi peku tako da ostaju porozni.

Sirovine su za proizvodnju barij-ferita barij-karbonat (BaCO_3) i željezo(III)-oksid (Fe_2O_3). S barijem se mogu unositi i drugi metali, npr. nikal, kobalt itd.; tada se dobivaju magneti s visokom remanencijom. To su tvrdi feriti. Oni se proizvode slično kao meki feriti. (O upotrebi ferita v. *Elektrotehnički materijali*, TE 5, str. 58 i 60.)

Poluvodiči (v. *Poluvodiči*) proizvode se iz keramičkih materijala. Titanat (TiO_2) je osnovni materijal. On se fino melje, a masa se, da bi se mogla plastično formirati, miješa s organskim vezivima ili glinom. Prije redukcijskog pečenja formirani se predmeti predsinteriraju u oksidacijskoj atmosferi, kako bi se postigla dovoljna mehanička čvrstoća. Oni se redukcijski peku u atmosferi vodika ili u oksidacijskoj atmosferi, ali upakovani u šamotne ormare napunjene smjesom pijeska i ugljena. Čak i kad je titanat oksidacijski gusto sinteriran, proces redukcije dostiže do sredine materijala, koji od prvobitno svijetložutoga postaje tamnomodri. Što je redukcijski proces intenzivniji, to gotovi proizvod ima manji specifični električni otpor i temperaturni koeficijent otpora. Maksimalni specifični otpor od $\sim 1\ \Omega\text{cm}$ dobiva se pri pečenju na temperaturi od 1600°C , a materijal ima temperaturni koeficijent otpora skoro jednak nuli. Ako je redukcija slabija, materijal će imati veći specifični otpor i veći temperaturni koeficijent. Promjenom omjera magnezij-oksida (MgO) i titanata mogu se dobiti materijali s različitim vrijednostima specifičnog otpora i različitog temperaturnog koeficijenta otpora.

Keramički otpornici (v. *Elektrotehnički materijali*, TE 5, str. 68). Keramička grijača tijela (žarni elementi) mogu podnijeti vrlo visoke temperature. Silicij-karbid osnovna je sirovina za proizvodnju žarnih elemenata. To su silitni otpornici. Oni se proizvode pečenjem smjese prašine silicij-oksida i gline u oksidacijskoj atmosferi. Silitni štapovi mogu se upotrebljavati za temperature do 1400°C u oksidacijskoj atmosferi. Temperatura taljenja silicij-karbida iznosi 2300°C . Silicij-karbid može se proizvesti i od smjese silicij-karbida, silicij-metala i ugljena pomiješanih sa specijalnim katranom koji omogućuje oblikovanje. Katran mora imati takva svojstva da pri žarenju stvara koksni ostatak koji veže finopraškastu masu. Katran se prije žarenja miješa s masom u toplom stanju, jer je tada katran u tekućem stanju. Štapovi se izvlače na pužnim prešama, a oblikovani štapovi zamotani u ugljenu prašinu peku se prvi put na temperaturi od 1400°C , a drugi put na temperaturi od 2000°C .

Silicij-karbid proizvodi se u električnim lučnim pećima (Achesonov postupak) od kremenca, ugljena i drvene piljevine. Reakcija teče prema relaciji $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiC} + 3\text{CO}$.

Silitni štapovi stare ako su postavljeni u pećima koje periodički rade, pa se njihov otpor s vremenom znatno smanjuje. Izrađuju se i specijalna grijača tijela pod nazivom *Kanthal super* (švedska tvornica Kanthal), koja su izrađena od molibden-silicida. Ta se grijača tijela mogu upotrijebiti za temperature do 1800°C . Ona su na toj temperaturi vrlo trajna, ali su

pri normalnoj okolnoj temperaturi tako krhka da se lome i pri vrlo slabom udarcu.

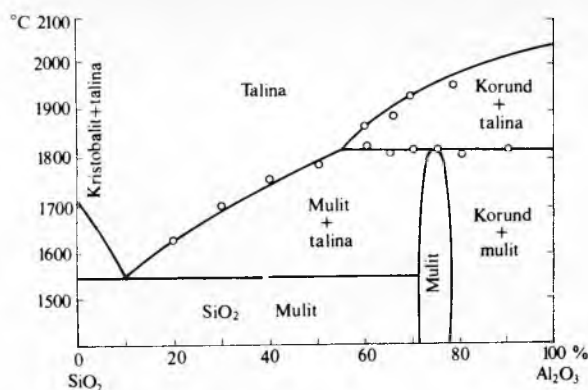
Metalokeramika je posebna grana keramike. Ona obuhvaća postupke za izradbu predmeta od metala koji imaju vrlo visoku temperaturu taljenja, što otežava njihovu obradbu. Prešanjem takvih materijala u praškastom stanju i naknadnim sinteriranjem postižu se izvanredna svojstva proizvoda. Ta je grana keramike postala prijeko potrebna za izradbu niza proizvoda na bazi volframa, molibdena i tantala.

Lijevanje takvih metala nije moguće, jer žestoko reaguju s materijalom tignjeva za lijevanje. Lijevanjem, osim toga, ne mogu se dobiti porozni proizvodi, a prilikom lijevanja metal se ne može održati čistim jer se legira s drugim materijalima.

Kao sirovine obično se upotrebljavaju metalni oksidi ili hidroksidi u obliku prašine. Sirovine moraju imati mali koeficijent toplinskog rastezanja, pa se zbog toga karbonati i sirovine koje sadrže vodu moraju prije toga peći. Sirovine se moraju vrlo fino usitniti. Kako su metalne sirovine obično žilave, teško se melju u kugličnim mlinovima, pa se usitnjuju posebnim postupcima. Prešaju se u matricama pod tlakom od 100...1000 MPa. Zbog toga alati moraju biti izrađeni od najkvalitetnijeg čelika. Metalna se prašina pod tako visokim tlakom fino pakuje i tvori čvrste otpreske, što je vrlo povoljno za sinteriranje.

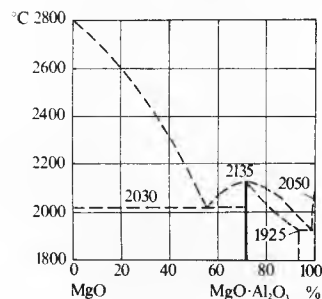
Volfram-karbid ima temperaturu taljenja 2800 °C, ali uz dodatak kobalta on se gusto sinterira na temperaturi 1400 °C. Hlađenjem se stvaraju kristali volfram-karbida. Karbidi metala ne smiju se sinterirati u oksidacijskoj atmosferi. Zbog toga se moraju upotrijebiti specijalne peći, koje se grade kao komorne i tunelske peći.

Oksidna keramika. To su proizvodi velike gustoće i izvanredne tvrdoće, postojani na oksidativne i reduktivne uvjete do visokih temperatura. Primarna im je upotreba u aparatima gdje je potrebna kemijska postojanost prema djelovanju različitih agensa. Od takvih se masa proizvode svjećice za motore, različiti alati, pirometerske cijevi, lanci, kugle za mljevenje, kemijske pumpe, vodilice, mlaznice, ploče i sl. Dobivaju se iz taljene (sinterirane) glinice (Al₂O₃) ili iz glinice i drugih oksida.



Sl. 29. Dijagram taljenja sustava Al₂O₃—SiO₂ s faznim sastavima

Proizvodi se prešaju ili lijevaju pod tlakom na običnoj i povišenoj temperaturi. Komplikirani komadi oblikuju se izostatskim prešanjem. Na sl. 29 dijagram je taljenja sustava Al₂O₃/SiO₂ iz kojeg se vidi kako silicij(IV)-oksid (SiO₂) i aluminij(III)-



Sl. 30. Dijagram spinela MgO—
—MgO·Al₂O₃

-oksid (Al₂O₃), već prema sastavu i temperaturi pečenja, tvore mineraloške sastave i mješavine faznih komponenata. Spinel MgO·Al₂O₃ predstavnik je čitave jedne obitelji sastava koji slično kristaliziraju i imaju neka slična svojstva. Spineli se nalaze u općoj formuli Me^{II}O·Me^{III}O₃. Na toj se strukturi gradi niz sastava koji manifestiraju određena svojstva karakterizirana visokom čvrstoćom i stabilnošću na povišenim temperaturama. Na sl. 30 prikazan je dijagram taljenja sustava MgO·Al₂O₃. Eutektikum se nalazi u sastavu 55% Al₂O₃ i 2030 °C, a druga točka u sastavu 97% Al₂O₃ i 1925 °C kao temperatura taljenja. Visoka točka taljenja spinela pri 2135 °C predstavlja sastav koji daje proizvod (materijal) još veće otpornosti na visokim temperaturama.

LIT.: E. Ryschkevitich, Oxydkeramik. Springer Verlag, Berlin 1948. — Liebscher-Willert, Technologie der Keramik. VEB Verlag Der Kunst, Dresden 1955. — W. D. Kingery, Ceramic fabrication processes. Massachusetts Institute of Technology, 1958. — F. Singer, S. S. Singer, Industrial ceramics. Chapman & Hall Ltd, London 1963. — E. Krause, Technologie der Grobkeramik. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1965. — F. Moore, Rheology of ceramic systems. Institute of Ceramics, Textbook Series, London 1965. — T. Haase, Keramik. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1968. — H. Salmang, H. Scholze, Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1968. — W. Hinz, Silikate, sv. 1. i 2. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1970.

D. Bujak

KETONI, organski spojevi koji sadrže karbonilnu grupu

>C=O izravno vezanu na dva atoma ugljika. Kemijska im

je formula, dakle, R—C(=O)—R' ili skraćeno RCOR', gdje su R i R' bilo koje alkilne ili arilne grupe. Simetrični ketoni imaju jednake grupe R i R', a miješani ketoni različite.

U prirodi se u znatnijim količinama pojavljuju samo neke skupine ketona. Mnogi makrociklički ketoni nalaze se u životinjskim izlučevinama. Steroidni ketoni uglavnom su hormoni kore nadbubrežne žlijezde i seksualni hormoni, dok se mnoštvo terpenkih ketona nalazi u prirodi u eteričnim uljima. Ketoni se upotrebljavaju kao sirovine za laboratorijsko i industrijsko dobivanje mnogih važnih organskih spojeva, te kao otapala i sredstva za ekstrakciju. Upotrebljavaju se također u industriji lakova, plastičnih masa, bojila, mirisa, u farmaceutskoj i tekstilnoj industriji, te u mnogim drugim područjima kemije i tehnologije.

Nomenklatura ketona. Obična (trivijalna) imena jednostavnih simetričnih ketona izvode se od imena kiseline koja bi pirolizom dala keton. Tako bi aceton, CH₃COCH₃, mogao nastati od dvije molekule octene kiseline (etanske kiseline, CH₃COOH), a *i*-butiron, (CH₃)₂CHCOCH(CH₃)₂, od dvije molekule *i*-maslačne kiseline (2-metilpropane kiseline, (CH₃)₂CHCOOH). Prema drugom načinu, ketoni se imenuju tako da se imenima alkilnih ili arilnih grupa koje su vezane na karbonilnu grupu dodaje riječ keton. Grupe se navode redom prema engleskoj abecedi:



Uobičajen je i stariji način imenovanja, prema kojem se grupe u imenu ketona navode prema složenosti, npr. CH₃COC₂H₅ naziva se metiletiketom. Za označavanje položaja supstituenata u ketonima često se upotrebljavaju grčka slova. Alfabet počinje na ugljikovu atomu u susjedstvu karbonilne grupe. Ako obje grupe (R i R') sadrže supstituente, oba se lanca označuju slovima, a crtica gore uz slovo upotrebljava se za razlikovanje dvaju lanaca:

