

**KERAMIKA**

# KERAMIKA

- Jemnozrnný materiál, který po přidání vody získává plasticitu a zpracovává se za studena a následně je vypalován
- Požadované vlastnosti keramické hlíny:
  - **Plasticita** – umožňuje tváření do požadovaného tvaru, ve kterém zůstává; malé destičkové částice jsou schopné po sobě snadno klouzat, ale téměř je nelze od sebe odtrhnout
  - **Nasákavost** – ovlivňuje plasticitu, rychlost s jakou dojde k rozpadu hlíny po ponoření do vody
  - **Barva** – závisí na příměsích a nečistotách
  - **Smrštění při výpalu** – způsobeno ztrátou vody – čím jemnější a plastičtější hlína tím větší smrštění
- Proces tvorby
  - **Tváření** – kroužení, lití vytlačování
  - **Sušení** – dochází ke smršťování
  - **Výpal**
    - Dehydratační fáze – odpaření vody při nízké teplotě
    - Oxidační fáze – vypalování uhlíkaté složky, všechny ostatní složky jsou plně oxidovány
    - Slinutí – vzájemné stmelení

# KERAMICKÉ SUROVINY

I. dle původu – přírodní

syntetické

druhotné (piliny, papírenské hmoty - lehčiva)

II. dle fce v keramickém střepe - střepevé (tvoří vlastní keramický výrobek)

nástřepevé (suroviny pro povrchové úpravy a zdobení)

pomocné

III. dle chování po rozdělení vodou - plastické

neplastické

# Plastické suroviny

## Jílové minerály –

- kaolinit  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- montmorillonit  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,
- illit  $n\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,
- chlorit  $10\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$



## Jílové zeminy – jíly, hlíny, kaoliny – tj. dle obsahu jíloviny,

kromě jílových minerálů obsahují i minerály neplastické, např. křemen, živce, slídy, vápenec, oxidy a hydroxidy železa

- jíly - obsah nad 50 % jíloviny
- hlíny - 20-50 % jíloviny a 50-80 % prachoviny s pískovinou
- kaoliny - 45-65 % jíloviny, zbytek prachoviny

Jílovina – zrna  $< 2\ \mu\text{m}$ ; prachovina – zrna velikosti  $2 - 50\ \mu\text{m}$ ;

pískovina – zrna  $50\ \mu\text{m} - 2\ \text{mm}$

## Těžba

- Kaolinity – Karlovarsko, Plzeňsko
- Jíly – Chebsko, Žatecko, Velké Opatovice, Chomutovsko



# Neplastické keramické suroviny

rozděláním s vodou netvoří plastické těsto - ostřiva, taviva, lehčiva

**OSTŘIVA** – snižují citlivost k sušení a smrštění sušením

krystalický křemen, křemelina (usazené schránky rozsivek), šamot, korund, vápenec, dolomit

**TAVIVA** – snižují teplotu výpalu, spojují krystalické fáze střepe, reaguje s nimi ze živců – ortoklas, albit; syenit, pegmatit

**LEHČIVA** – snižují objemovou hmotnost střepe

- **Přímá** – látky s malou objemovou hmotností, např. křemelina.
- **Nepřímá** – vytvářejí po vyhoření póry, čímž zlehčují střepe, např. rašelina, piliny, dřevěná drť, příp. organické látky - polystyren, naftalin

# Suroviny pro úpravu keramického střepe

## VYBARVOVÁNÍ STŘEPU

- provádí se u některých druhů užitkového a ozdobného porcelánu
- probarvení střepe se dociluje přidavkem barvicích oxidů (výběr omezen vzhledem k vysokým teplotám)



## POVRCHOVÉ ÚPRAVY – GLAZURY

- Sklovité povlaky na keramice
- Zajišťují neprosákavost výrobku, estetická funkce

## SUROVINY PRO GLAZURY

- **Kmenové** (základní) suroviny – křemen, živce, vápenec, křemen, borax
- **Kaliva** – zakalují bezbarvé glazury – pro krycí nebo polokrycí glazury
- **Barviva** – do bezbarvých nebo bílých glazur k probarvení - oxidy a soli kovů

# Druhy glazur

- **Průhledné glazury** - bezbarvé i barevné, krycí, matné
- **Stékové glazury** - při vypalování stékají po předmětu dolů a vytvářejí náhodné barevné obrazce. Vyrábějí se průmyslově.
- **Trhlinkové glazury** - trhlinky vznikají díky rozdílné teplotní roztažnosti glazury a keramiky
- **Krystalické** - při chladnutí vytvářejí barevné krystaly. Barvy a velikost krystalů lze ovlivnit volbou oxidu kovu
- **Listrové** - obsahují 1-5 % oxidu kovu. Po vypálení se listrují v silně redukční atmosféře (při teplotě asi 800 °C). Jako redukovadlo lze použít naftalín, asfalt, dřevěné uhlí...
- **Engoby** – hutné nezeskelněné vrstvy
- ...



## MALOVÁNÍ

- pod glazurou – malby jsou nejtrvanlivější
- na glazuře – výrobky se ještě zpevňují třetími techniky zdobení:
- **ruční malba** – keramické barvy se nanášejí na povrch výrobku perem nebo štětcem a zpevňují se vypálením
- **tisk** – vzor se nanáší pomocí pryžového razítka
- **obtisk** – vzor se nejprve natiskne na jemný papírek (nejlépe cigaretový) a z papírku se přenáší na povrch výrobku
- Další techniky – decalcomanie, sítotisk, leoptaní, fotokeramicky,...





# DĚLENÍ KERAMIKY

## HRUBÁ KERAMIKA

- **Cihlářské zboží** – stěp je pórovitý, nejčastěji tmavočervený, ke stavebním účelům (cihly, střešní tašky, břidlice, drenážní roury, podlahové dlaždice, kanalizační roury)
- **Žáruvzdorná keramika** – bod deformace nejméně 1 580 °C, základními složkami žáruvzdorných hmot jsou žáruvzdorné hlíny nebo minerály např.:
  - *šamot* – cihly, tvarovky pro vyzdívku kotlů, topenišť
  - *magnezit* – výrobky mají vysokou žáruvzdornost (až 2 000 °C)
  - *korund* – čistý oxid hlinitý, svíčky do motorů
  - *grafit* – vysoce žáruvzdorná hmota, vysoká chemická odolnost



# JEMNÁ KERAMIKA

**Hrnčířské zboží**, tzv. hrnčina – pórovitý barevný stěp, většinou glazované, výroba z lepších cihlářských jíílů a hlín

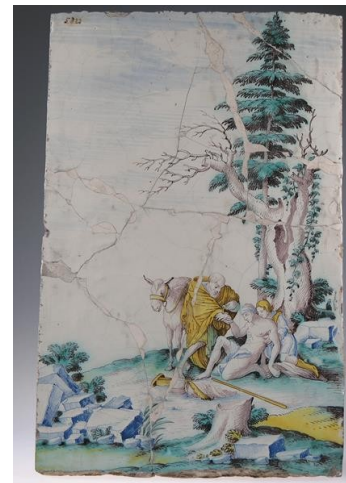
- výrobky dobře snáší teplotní změny a dají se zahřívat přímým plamenem
- Kuchyňské nádobí (hrnce, pekáče, holby, džbány, květináče, poháry,...)
- neglazované výrobky se označují jako „režné“

**Fajáns** – pórovitý bílý stěp, opatřený mléčně bílou glazurou

- obkladačky, výroba ozdobného a figurálního zboží

**Majolika** – pórovitý barevný stěp s barevnými glazurami;

- Především ozdobné předměty i užité umění, lidové keramiky (Holíč)



**Pórovina**, tzv. bělnina – bílý pórovitý střep, je opatřená glazurou

- podobný sortiment jako z porcelánu – obkladačky, nápojové a stolní nádobí

**Terakota** - střep různé struktury, barvy cihlově červené, žlutavé až bělavé, zpravidla neglazovaný

- výroba uměleckých předmětů

**Kamenina** – barevný nebo bílý střep; surovinou pro kameninu jsou kameninové jíly s přísadou křemene a živce

- bělostřepá kamenina se označuje jako kamenina porcelánová – od porcelánu
- se liší nedostatečnou průsvitností střepe
- užití: kamenina chemická, kanalizační, hospodářská, užitková



# PORCELÁN

- nejušlechtlejší keramické zboží – nejdůležitějšími surovinami pro výrobu jsou: kaolin, živec, křemen
- směs se drtí a mele na velmi jemnou zrnitost, hmota se hněte a nakonec tváří (vytáčení, lisování, lití)
- **Sušení porcelánu** se musí provádět opatrněji než při výrobě jiné keramiky, syrový výrobek nemá zpravidla takovou soudržnost jako jiné keramické hmoty;
- **Pálení porcelánu** – ve dvou fázích:
  - 1. výpal při teplotě 950 °C – vzniká tzv. „biskvit“
  - 2. výpal – na 1 400 až 1 450 °C – vzniká skutečný porcelán
- **Zdobení** – obdobné techniky jako u ostatní keramiky
- porcelán má slinutý průsvitný, nejčastěji bílý střep





# Dělení porcelánu

## Dle obsahu tavitiv:

- **tvrdý** – (evropský), tzv. pravý; např. karlovarský
- **měkký** – obsahuje méně kaolinu – je méně odolný vůči náhlým teplotním změnám;
- **východoasijský** – čínský a japonský – vyznačuje se vysokým obsahem křemene, zelenavě prosvítavým střepelem s krásnou olovnatou glazurou
- **kostní** – fosfátový, anglický – obsahuje 40 – 45% kostního popela; střepe se vyznačuje vysokým stupněm bělosti a průsvitnosti; zpravidla olovnatá glazura



**Bone China** vs **Fine China**

## Dle použití:

- 1) **užitkový** – *tlustostěnný* (provoz závodů), *tenkostěnný* (pro domácnosti), *varný* (odolný vůči teplotám)
- 2) **ozdobný a figurální porcelán** – sošky, figurky, vázy, svícny
- 3) **technický** – elektrotechnické a laboratorní účely - rozhodujícími vlastnostmi jsou izolační schopnost, mechanická, chemická a tepelná odolnost

# HISTORIE

- Z nejstarších řemeslných dovedností
- Hliněné předměty původně jen sušené na slunci
- Výpal v peci – mladší paleolit (30 – 25 000 př. Kr.)
- Užité předměty – 15 000 př. Kr. (Japonsko, Čína)
- Hrnčířský kruh a pálené cihly – 5 000 př. Kr.
  
- Jemná keramika v Evropě – od 13. stol. – dlaždice (azuléjos)
- Majolika – od 14. stol.
- Fajáns – od 14. stol., Habáni – konec 17. stol.
- Kamenina – od 16. stol.
- Porcelán – 1710 Míšeň, 1718 Vídeň, 1738 Sévres, 1792 Horní Slavkov



# DEGRADACE

- Velice odolný materiál – pro mnohá historická období jediný hmotný důkaz
- Závisí na vlastnostech materiálu i na okolním prostředí
- Vzhledem k chemickému složení, nejsou keramické materiály příliš náchylné k chemické degradaci, poškození způsobeno spíše mechanickými vlivy
- Glazura – ochranná vrstva, sama náchylná k poškození (popraskání, oděr, odlupování)
- Nejčastější poškození je způsobeno lidským faktorem

# FAKTORY DEGRADACE

## VLHKOST

- Běžné výkyvy RH nejsou velkým rizikem, případně u poškozené glazury může dojít k jejímu odpadávání
- Výkyvy mohou být problémem u archeologických nálezů, především u materiálů s vysokou pórovitostí a malým obsahem skelné fáze
  - Vlhkostní roztažnost – voda v pórech způsobí nevratné zvětšení střepe, závisí na teplotě výpalu a složení hmoty
  - Glazovaná keramika – jiná roztažnost střepe a polevy

## TEPLOTA

- Riziko u pórovitých materiálů – mráz – zvětšení objemu vody, vznik tlaku a porušení struktury

## ROZTOKY KYSELIN A ZÁSAD

- Relativně odolné
- HF – rozpouštění skelné fáze

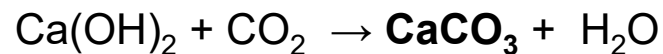
## MECHANICKÁ POŠKOZENÍ

- Neopatrnost při manipulaci
- Vibrace



## SOLI ROZPUSTNÉ VE VODĚ

- Vlivem **vysoké RH** dochází k transportu rozpustných solí hmotou. Soli následně rekrystalizují a zvyšují tlak
- Vlivem **nízké RH** dochází ke vzniku solných výkvětů na povrchu
- **Výkvěty bílé až šedobílé barvy**
  - tvořeny sírany a uhličitany alkalických kovů a zemin, nejčastěji  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  a  $\text{CaSO}_4$
  - Pokud obsahují krystalickou vodu mohou postupně zvětšit objem
- **Barevné výkvěty** – soli obsahují barevné příměsi (Fe, Mn)
- **Sušárenské výkvěty** – vznikají při sušení ve výrobě, na čerstvě vypálených cihlách
- **Vápenný nálet** – mléčný závoj na čerstvém zdivu.



- **Vápenný závoj** – tvoří různě intenzivní bílé pásy; deštěm se vyplavuje vápenný hydrát z malty a působením vzdušného oxidu uhličitého karbonizuje na uhličitan vápenatý

- **Zdroje solí**

- Ze suroviny – dolomit, kalcit, sádrovec, pyrit
- Z prostředí – kyselá dešť, půda

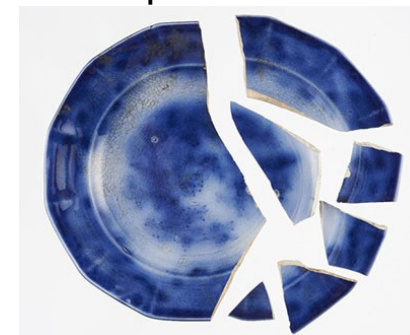


NÁZEV DEGRADACE	KOROZNÍ PODMÍNKY	PŘÍČINA	PŘÍKLAD VÝROBKU
STÁRNUTÍ	- vlhké prostředí	vlhkostní roztažnost : 1.rehydratace nestabilních fází nízkopáleného střepe z jílových surovin 2. reakce neprotavených živcových zrn s vodou u střepe pálených pod teplotou tání živců	neolitická keramika středověká dlažba současná stavební keramika-Hurdisky
		3. v důsledku 1.a 2. nesoulad roztažnosti střepe a glazury	glazované pórovité obkladové materiály
POŠKOZENÍ MRAZEM	voda a mráz	objemový nárůst při změně skupenství vody v led v pórech střepe	archeologické střepe, cihly, pálená střešní krytina
VÝKVĚTY	vlhké prostředí a přítomnost ve vodě rozpustných solí	transport rozpustných solí pórovitým střepe na povrch	archeologické střepe, cihlářské výrobky, pálená střešní krytina
KAPALINOVÁ KOROZE	působení alkalických roztoků	rozpuštění skelné fáze	glazura na majolice
	organických kyselin		naglazurní Pb dekory
	kyseliny fluorovodíkové		porcelán
KOROZE ZA VYSOKÝCH TEPLOT	horké plyny	pasivní a aktivní oxidace, vznik vrstvy $\text{SiO}_2$ resp. $\text{SiO}$ (g); koroze ŽM v regenerátorech, vyzdívky při střídání oxidační a redukční atm.	pálicí pouzdra z $\text{SiC}$ , kuličky z $\text{Si}_3\text{N}_4$ pro hybridní ložiska v kosmonautice;
	horké taveniny	rozpuštění	vyzdívky
NÍZKOTEPLTNÍ DEGRADACE TZP* ZIRKONIČITÁ KERAMIKA (TETRAGONAL ZIRCONIA POLYCRYSTALS)	vodní pára teplota 80-300°C	objemový nárůst ~ 4 % při fázovém přechodu $\text{ZrO}_2$ z tetragonální do monoklinické modifikace	konstrukční prvky ze zirkoničité keramiky, např. řezné nástroje
	tělní tekutiny 37 °C, dlouhý časový interval např. 50 let	možný objemový nárůst ~ 4 % při transformaci $\text{ZrO}_2$	implantáty

# KONZERVACE

## PRŮZKUM

- Materiálové složení –
  - Slinutost a pórovitost – porozimetr, mikropetrografie
  - barva střepu/glazury,
  - chemické složení střepu/glazury – mikropetrografie, polarizační mikroskop
  - stanovení teploty výpalu
- Sestavení střepů na sucho, odhad tvaru
- Určení pravděpodobného způsobu výroby (lití, točení)
- Datace
- Provenience
- Charakter poškození



# ČIŠTĚNÍ

## Nejčastější zdroje znečištění

- oxido-solné, včetně karbonátových jsou běžné na porcelánu a keramice archeologických nálezů (těžko odstranitelné)
- solné výkvěty
- kapky a rozteklé barvy
- asfalt a bitumen (živce), přírodní pryskyřice
- zbytky potravin a produkty jejich rozkladu
- předchozí konzervátorské zásahy – dobrá adheze k povrchu, u pórovitých pronikají do hloubky

## Mechanické čištění

- Suché s pomocí kartáčků, skalpelů, skelných vláken, (broušení)
- Mokrě – destilovaná vody

## Chemické čištění

- Nejprve vyzkoušet přípravek a jeho chování, ideálně na skrytém místě
- Vždy postupovat od nejméně agresivních prostředků

Některé typy znečištění (např. krusty) je lépe neodstraňovat – může dojít k poškození předmětu, zachování jako důkazu vývoje předmětu v čase

Před čištěním vždy **vyzkoušet rozpustnost** – může se rozpouštět jak samotný materiál (především archeologická keramika nízkého výpalu - pravěk)

Je podstatné očištění nejen povrchu, ale před lepením pak hlavně samotné lomové hrany.

### **Minerální nečistoty**

- solné výkvěty, krusty, zbytky hlíny, korozní produkty kovů
- opatrně odstranit **mechanicky** – skalpel, kartáčky, smirkový papír, mikrobruska,...
- 3-10% HCl – odstranění vápenatých usazenin, může změnit barvu glazury – důkladné vyprání
- 10-40%  $K_3PO_4$  při 40-50°C
- 5%  $HNO_3$  při 40-50°C – odstraní zbarvení
- 3-5% Chelaton III (lze s přidavkem NaOH nebo  $NH_3$  v poměru 3:1)

### **Odstranění stop předchozího lepení**

- vodou rozpustné – předmět se provlhčí (ponor, tampónky) vodou (lze i teplou)
- vodou nerozpustné lepidlo, např. epoxidy nebo PVB – botnají v horké vodě, následně je lze mechanicky odstranit

### **Organické nečistoty**

- rozpouštědla – ethanol, Lakový benzin, aceton,...
- směsi rozpouštědel, např. DMF s toluenem
- roztoky polyfosforečnanů sodných s přidavkem povrchově aktivních látek

## **DESALINACE a vymývání**

- Nezbytné u předmětů se solnými krustami nebo u předmětů kde byly k čištění použity chemikálie, např. HCl aj.
- Provádí se destilovanou vodou
- Luhování ponorem, zábaly
- Kontrola desalinace – stanovení přítomnosti solí ve výluhu – titračně, ISE elektrodou, chloridovým testem

## **KONSOLIDACE**

- Cílem je dosáhnout co nejvyšší penetrace prostředku do nitra předmětu a jeho následné zpevnění
- Provádí se až po desalinaci a vysušení, ponorem nebo opakovaným nanášením, zábalem
- Na povrchu nesmí vzniknout nepropustná vrstva
- Organokřemičitany, roztoky PVB v EtOH nebo PBMA v toluenu/acetonu

# LEPENÍ

- Před samotným lepením je nezbytné předmět sestavit na sucho, případně vyhotovit „mapu“ střepů a zjistit chybějící části
- Pro lepení předmětů z porcelánu a keramiky lze použít např. lepidla:
  - Kyanoakrylátová – jednosložková, velmi rychle vytvrzují na vzduchu, tvoří tenký spoj, odstranitelná acetonovým zábalen
  - Epoxidová – vícesložková, vytvrzují polykondenzací, spoj vytvrzuje až hodiny, pevnost až po hodinách, nelze odstranit, vhodné pro velké a těžké předměty
  - Disperzní – jednosložková, vytvrzují vytěkáním rozpouštědla, spoj vytvrzuje celkem rychle, tvoří tenký spoj, rozpustná ve vodě – odstranitelná vodným zábalen, např. PVAc – Herkules, Dispercol aj.
  - Šelaková – organické lepidlo ve formě ethanolového roztoku, tuhne odtěkáním rozpouštědla, tenký spoj,
  - Další druhy lepidel, např. tavná (silný spoj, spíš jako tmel), glutinová lepidla, polyvinylbutyralová PVB, polybutylmethakrylátová PBMA , lepidla na bázi vodního skla

# DOPLŇOVÁNÍ

- Pokud je nádoba křehká nebo v místě slepení nestabilní (neudrží se požadovaný tvar) slouží doplňování jako částečná ochrana (zpevnění, zvýšení stability)
- Obvykle sádrou
- Pro zvýšení pevnosti lze přidat např. kyseliny ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , šťavelová, citronová) nebo lepidla
- Pro zpomalení tuhnutí se přidávají glutinová lepidla, PVAD, PMAK a jiné přísady (1-5 %)
- Postup doplňování
  - Doplněvaná část se vypodloží (např. zubařským voskem) a vytvaruje do požadované formy,
  - Hrany střepe se navlhčí
  - Otvor se vylije sádrou
  - Po vytvrnutí se odstraní podložka, sádra se z obou stran zbrousí jemným smirkovým papírem do roviny s původním materiálem
  - Případně je možné doplněnou část retušovat, např. anorganickými pigmenty, a následně zalakovat





Obr. 1: Stav materiálu při převzetí



Obr. 2: Střepy po očištění a vyhledání



Obr. 3: Nádoba po slepení



Obr. 4: Nádoba po doplnění ztrát



Obr. 5: Finální stav po barevné retuši

# PREVENTIVNÍ KONZERVACE

- Stabilní klimatické prostředí bez výkyvů t a RH
  - RH 45–65 %
  - Teplota 15–20 °C
- Bezprašné prostředí
- Minimalizace rizik spojených s mechanickým poškozením – manipulace, transport, vystavování

## ODKAZY

- <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/care-objects/ceramics-glass.html>
- <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/care-ceramics-glass.html>
- <https://nautarch.tamu.edu/CRL/conservationmanual/File4.htm>
- <http://www.arup.cas.cz/?p=4312>
- <https://docplayer.cz/17351057-Praxe-konzervace-a-restaurovani-silikatu-mgr-zuzana-sedlarova.html>