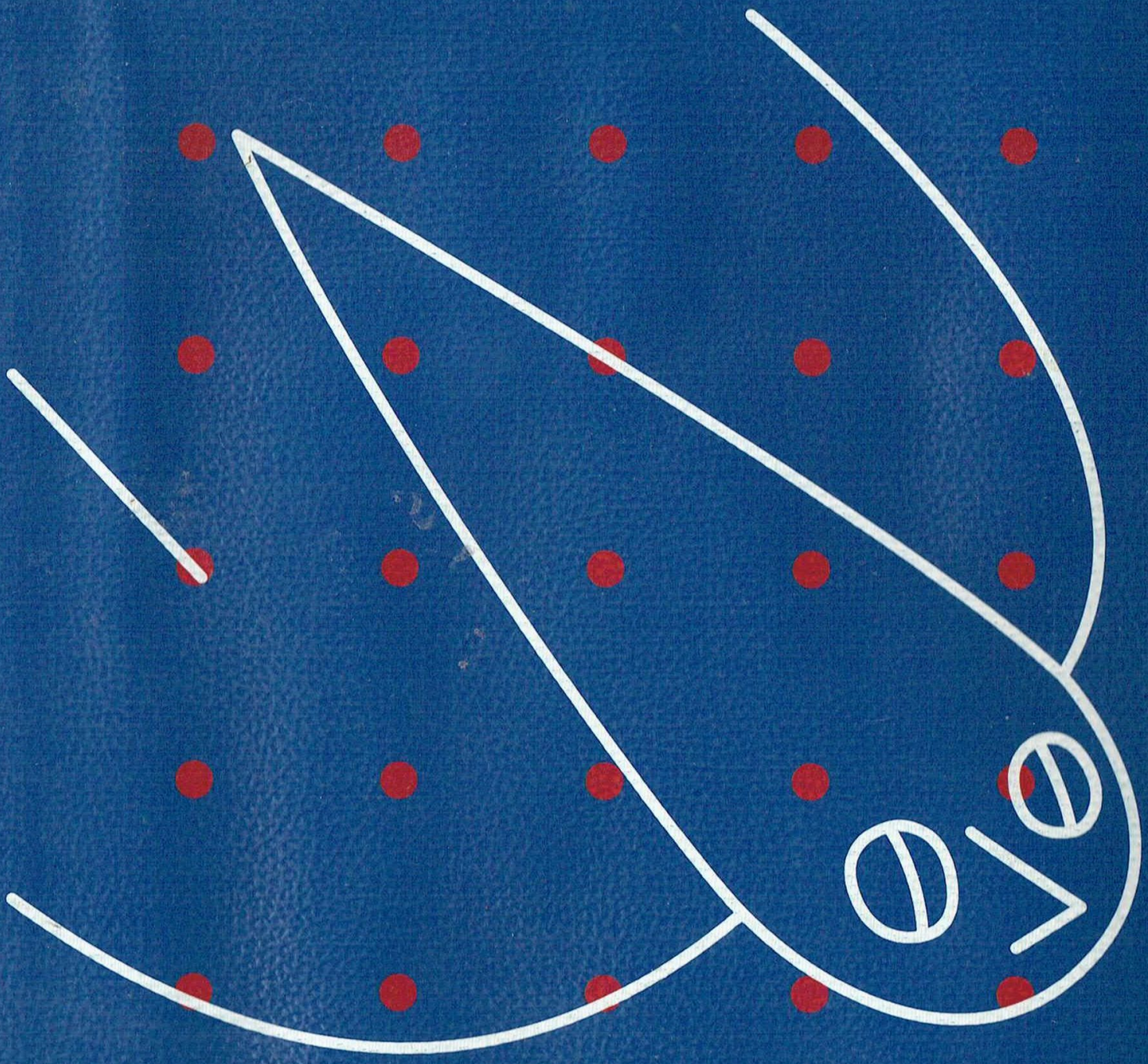


Александр Бердин-Лазурский

Хорошая книга по керамике

OVO CERAMICS И ШКОЛА ГОРЯЧИЕ РУКИ

Александр Бердин-Лазурский

Хорошая книга по керамике

ПРОПЕДЕВТИКА ДЛЯ СТУДИЙНЫХ КЕРАМИСТОВ



САМАРА

2019

УДК 666.3
ББК 35.41
Б48

Иллюстрации: Алиса Моневаш

Бердин-Лазурский, Александр. Хорошая книга по керамике : пропедевтика для студийных керамистов / А. Бердин-Лазурский. — М: Бюро Маяк, 2019. —288с.

Издательство: Бюро Маяк, mayak-buro.ru

ISBN 978-5-6042736-3-0



Содержание

Атомы и ионы 3

Формирование ионов.
Кристаллы.

Глина 17

Типичный состав глины.
Молекулярный состав глины.
Физическая природа глины.
Первичные и вторичные глины.
Глиняная масса.
Цвет и текстура глиняных масс.
Сушка.
Причины дефектов, проявляющихся во время усадки.
Эффекты ориентации частиц.
Теория теплового удара.
Огнеупорные и жаропрочные массы.

Обжиг 63

Что происходит при обжиге.
Что влияет на созревание массы.
Дефекты при обжиге.
Пирометрические конусы.

Глазури 87

О стекле.
Различия между стеклом и глазурью.
Структура глазури.
Рецепты глазури.
Определение количества оксидов в формуле.
Объединенная формула.
Расчёт рецепта глазури по формуле.
Расчёт формулы по рецепту.
Таблица сырья.
Эквивалентная масса.
Формулы полевых шпатов.
Расчёт простой глазури по формуле.
Расчёт глазури, содержащей глину и полевой шпат.
Выбор сырья для глазури.
Расчёт более сложной глазури.
Расчёт с использованием сложного полевого шпата.
Пример определения формулы глазури по рецепту.
Сравнение глазурей.
Точка плавления глазури.
Флюсующее действие оксидов.
Количество глинозёма и кремнезёма в глазури.
Предельные значения.
График Сталла.

Типы глазурей 163

Низкотемпературные щелочные глазури.
Свинцовые глазури.
Глазури, содержащие бор.
Бристольские глазури.
Глазури для фарфоровых и каменных масс.
Прозрачные и непрозрачные глазури.
Глянцевые и матовые глазури.
Глазурь из шликера.

Зольные глазури.
Кристаллические глазури.
Глазурь кракле.
Красные глазури.
Terra Sigillata.
Неглазурованные поверхности.

Оксиды 193

Оксиды в глазури.
Цвета в глазури.
Способы смешивания цветных глазурей.
Трёхосное смешивание.
Создание вариаций глазури без методики.

Посадка глазурей 235

Расширение глазури.
Расширение массы.
Взаимодействие глазури с массой.
Отложенный цек.
Дефекты сжатия.

Дефекты глазурей 251

Трещины.
Сборка.
Наколы и ямки.
Другие дефекты.

Здоровье и безопасность 263

Про выщелачивание.

Предисловие

Привет, ребятки! Это книга по теории керамики. Немножко химии, немножко физики. Чуть-чуть о минералах и самую малость о кристаллах. Откуда берётся глина, как окрасить глазурь, каким образом работают флюсы, и многое-многое другое. Книга написана простым языком, но без сложных мест не обошлось. Чтобы было легче, я прошелся по ней с карандашом в руках и подчеркнул всё самое важное.

Сначала книга писалась как пособие для учеников моей гончарной школы. Потом оказалось, что в такой информации нуждаются все, даже опытные керамисты. То, что вы держите эту книгу в руках — явное тому доказательство. Без вас её просто не было бы.

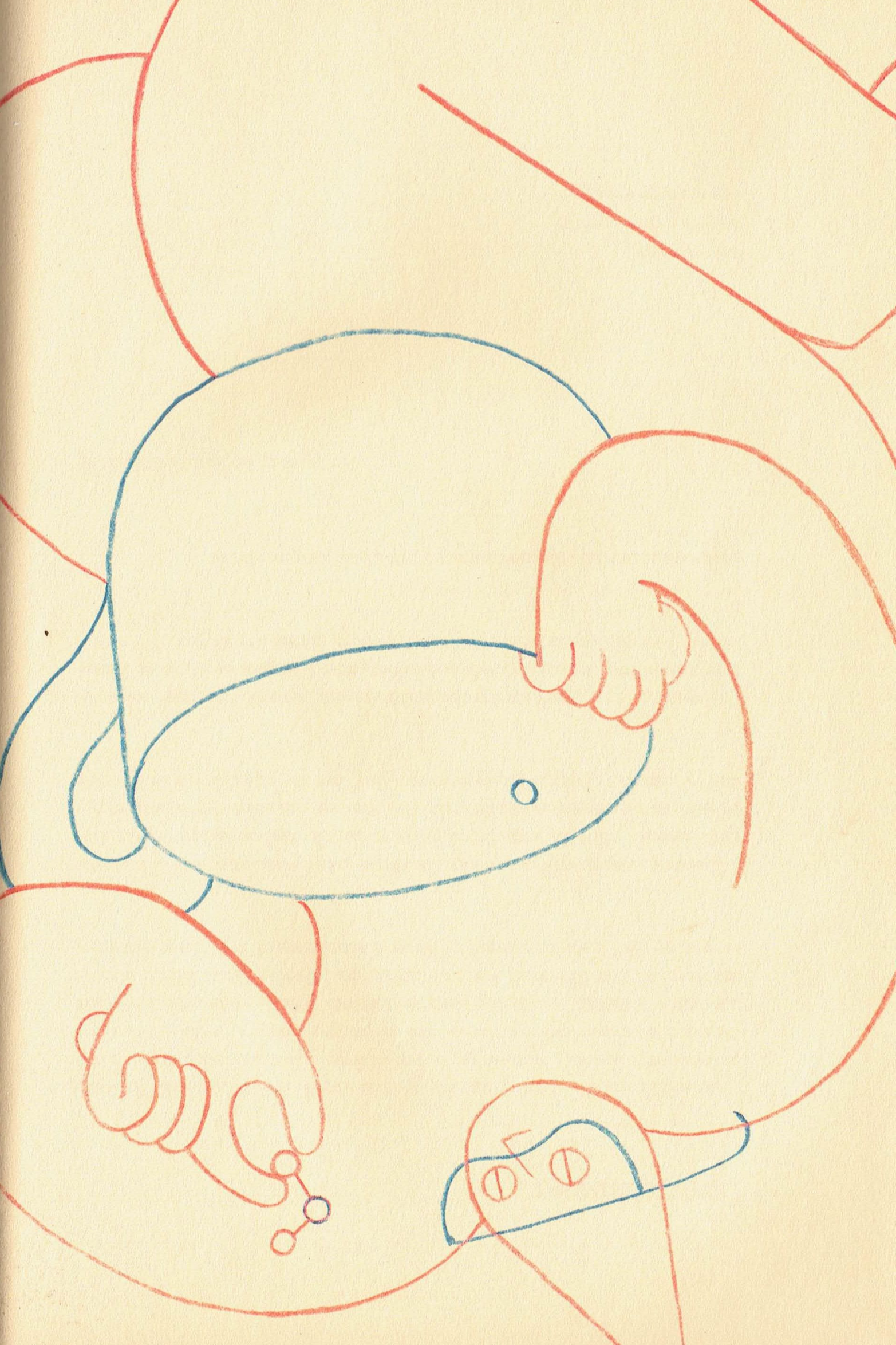
В конце книги приводится большой список людей, которые помогли завершить этот проект. Особую благодарность выражаю Полине Потаповой, которая согласилась отредактировать главы о глазурях.

Вопросы и отзывы пишите мне в Инстаграм или на почту.

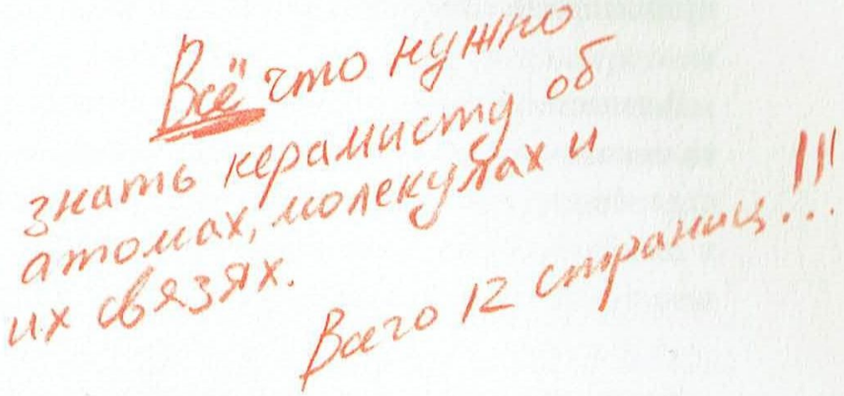
Александр Бердин-Лазурский



ceramicschool.ru
Инстаграм: @ovo_ceramics
ovomanufacture@mail.ru



Атомы и ионы



Атом состоит из ядра и электронов, которые вращаются по эллиптическим орбитам вокруг ядра[1]. Ядро несёт положительный заряд и состоит из положительно заряженных частиц — протонов, и незаряженных частиц — нейтронов. Протоны и нейтроны тяжелее электронов в 1836 раз, поэтому ядро составляет большую часть веса атома. Разноимённые заряды притягивают друг друга, а одноимённые отталкивают. Например, атом водорода, имеет положительно заряженное ядро, состоящее из положительно заряженного протона и нейтрона, вокруг которого со скоростью, удерживающей его на орбите, вращается один отрицательно заряженный электрон.

[1] Конечно, модель, предложенная Резерфордом в начале XX века, не может быть описана законами классической механики, поэтому имеет квантовомеханическое описание. Чтобы подчеркнуть это, орбиты электронов называют орбиталями.

Химическим элементам в периодической таблице присваиваются порядковые номера. Номер равен положительному заряду ядра атома.

Атомы каждого химического элемента весят по-разному. Абсолютная масса атома — величина чрезвычайно малая. Например, масса атома водорода $1{,}67 \cdot 10^{-24}$ грамма. Поэтому для практических целей удобнее пользоваться относительной величиной, которую называют относительной атомной массой или просто атомной массой. Она показывает, во сколько раз масса атома одного элемента больше массы атома другого, принятого за единицу измерения массы.

В качестве единицы измерения атомных и молекулярных масс принята одна двенадцатая часть массы[1] нейтрального атома наиболее распространённого изотопа углерода ^{12}C. То есть, атом водорода с массой 1 (^{1}H) в двенадцать раз легче углерода, а магний с атомной массой 24 (^{24}Mg) вдвое тяжелее углерода.

Количество протонов, нейтронов и электронов в атоме определяется порядковым номером элемента[2], который представляет собой количество протонов в атомном ядре и равен заряду ядра в единицах элементарного заряда. Водород с атомным номером 1 и весом 1, имеет ядро, состоящее из одного протона, вокруг которого вращается один электрон.

---

[1] Вообще, это звучит странно. И неспроста. Химики и физики спорили об атомной массе больше сотни лет. Почитайте об этом подробнее в Википедии в статье «Атомная масса».

[2] На самом деле, количество нейтронов не определяется порядковым номером (атомным числом). Их может быть больше, чем протонов. Высчитать их количество можно, если из атомной массы вычесть заряд (количество протонов). В примерах в тексте их количество совпало, поэтому ничего не бросается в глаза. Но возьмём, например, фтор: масса = 19, заряд = 9, а значит, нейтронов уже 10. Их количество может меняться у одного атома. Так образуются изотопы одного элемента. Бывает уран 238, стабильный, а бывает с массой 235. Разное количество нейтронов — и уже совершенно другие свойства, можно атомную энергию получать на АЭС. Или водород, например, весит 1 г/моль, а его изотопы — дейтерий и тритий — весят 2 и 3, их слияние — бомба.

Ядро атома гелия с атомным номером 2 и весом 4 содержит два протона и два нейтрона, чтобы удовлетворить требования к положительному заряду и массе. Два электрона вращаются вокруг ядра гелия и обеспечивают необходимую электрическую нейтральность для атома. Поэтому атомы всегда электрически нейтральны и имеют равное количество положительных протонов и отрицательных электронов.

Электроны движутся вокруг ядра по орбиталям на определенных энергетических уровнях. Число электронов на каждом уровне численно ограничено. Например, на первом энергетическом уровне, который ближе к ядру, помещаются два электрона; на втором уровне — 8; на третьем — 18, а на четвертом — 32. Если у атома на внешнем энергетическом уровне находятся 2 или 8 электронов, он стабилен. Так устроены атомы инертных газов: гелия, неона, аргона, криптона, ксенона и радона.

Если внешний энергетический уровень не заполнен, атом стремится потерять или приобрести электроны так, чтобы внешняя орбиталь оказалась заполненной. Для этого он реагирует с другими атомами и образовывает соединения. Соединение — это комбинация одного или нескольких элементов или атомов в определенной пропорции[1]. Например, два атома водорода и один атом кислорода объединяются и образуют воду. Таким образом, формула воды — H_2O.

---

[1] Атомы объединяются друг с другом согласно их валентности. Валентность показывает количество связей, которое может образовать атом. На примере воды :



Водороду нужен один электрон для завершения слоя, кислороду – два. Поэтому на кислород приходится два водорода. Они образуют общие электронные пары. Одна пара – связь. Количество связей – валентность. Таким образом, согласно рисунку, у водорода валентность I, а у кислорода II.

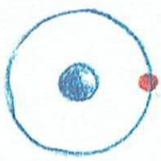
На рисунке №1 представлен упрощенный вариант структуры нескольких атомов. Расположение внешних электронов в атоме определяет его эффективный радиус, поэтому атомы разных элементов имеют разные размеры.

Элементы в периодической таблице Менделеева выстроены в порядке увеличения атомного числа. Элементы в столбцах (они называются группы) обладают схожими физико-химическими свойствами, потому что у них одинаковое число электронов на внешнем энергетическом уровне. У водорода, лития, натрия, калия, рубидия и цезия только один электрон на внешнем энергетическом уровне, и все они проявляют сходные химические свойства.

Чем ниже элемент в группе, тем больше радиус атома. Это связано с тем, что для большего количества электронов необходимы дополнительные уровни энергии.

Когда же мы движемся по таблице горизонтально слева направо, радиус атома уменьшается из-за увеличения положительного заряда в ядре. Атомное число увеличивается, но электроны заполняют один и тот же внешний энергетический уровень. А из-за увеличения заряда ядра сила притяжения увеличивается и подтягивает электроны ближе к ядру, что уменьшает эффективный радиус атома.





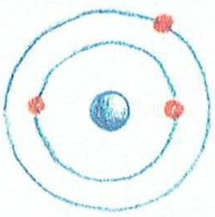
Водород

Атомный номер – 1
Атомная масса – 1,00



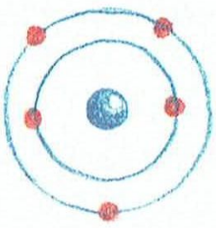
Гелий

Атомный номер – 2
Атомная масса – 4,00
Размер – 1,39А



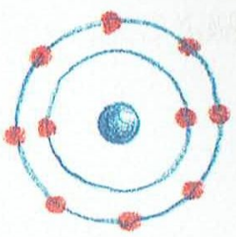
Литий

Атомный номер – 3
Атомная масса – 6,9
Размер – 1,50А



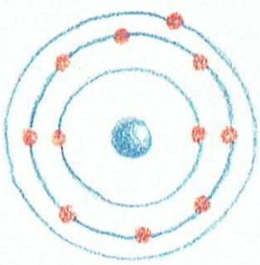
Бор

Атомный номер – 5
Атомная масса – 10,8
Размер – 0,80А



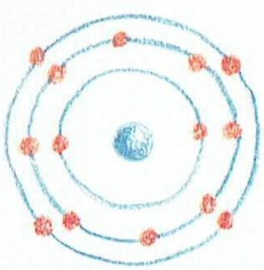
Неон

Атомный номер – 10
Атомная масса – 20,00
Размер – 1,59А



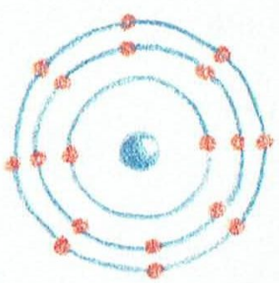
Натрий

Атомный номер – 11
Атомная масса – 23,00
Размер – 1,85А



Кремний

Атомный номер – 14
Атомная масса – 28,00
Размер – 1,17А



Аргон

Атомный номер –18
Атомная масса – 40,00
Размер – 1,91А

Рисунок №1

Упрощенное изображение структуры некоторых атомов.

Формирование ионов

Атом не имеет заряда, поскольку число положительных зарядов в ядре уравновешивается равным количеством отрицательных электронов, окружающих ядро. Если нейтральный атом теряет или приобретает электрон, то становится положительно или отрицательно заряженным. Такие частицы называются ионами. Положительно заряженные ионы называются катионами, а отрицательно заряженные ионы называются анионами. Образование таких ионов изображено на рисунке №2.

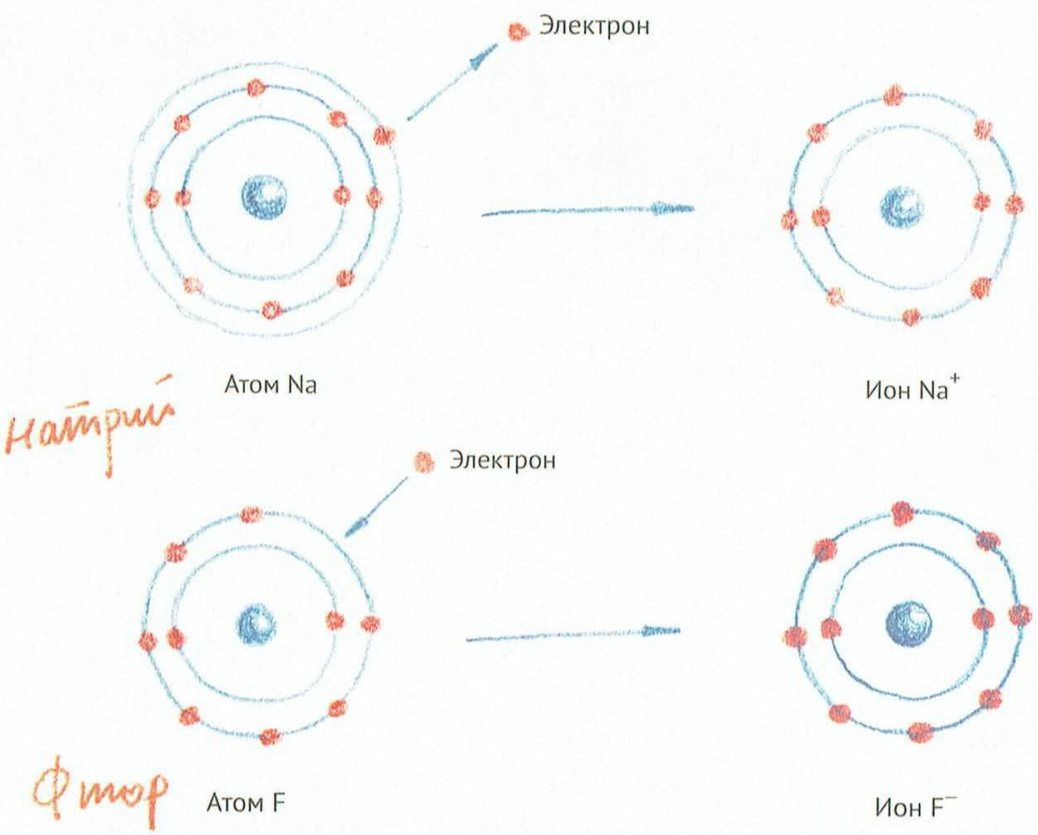


Рисунок №2

Образование ионов Na^+ и F^-. Сверху: Атом Na теряет электрон с образованием иона Na^+. Теперь он стабилен с 8 электронами на внешнем энергетическом уровне. Снизу: Атом F получает один электрон, чтобы заполнить свою внешний энергетический уровень, и становится ионом F^-.

Атом стремится образовывать положительный или отрицательный ион потому, что его конфигурация наиболее стабильна, если внешний энергетический уровень содержит 2 или 8 электронов. Таким образом, на рисунке №2 атом натрия, потеряв один электрон, достиг конфигурации инертного газа неона с 8 электронами на внешнем энергетическом уровне.

Из рисунка №2 видно, что ион Na^+ меньше нейтрального атома натрия. Он потерял электрон и уменьшил количество энергетических уровней с трёх до двух. Расположение электронов на самом внешнем энергетическом уровне определяет эффективный размер атома, и когда он становится положительным ионом, то уменьшается в размерах.

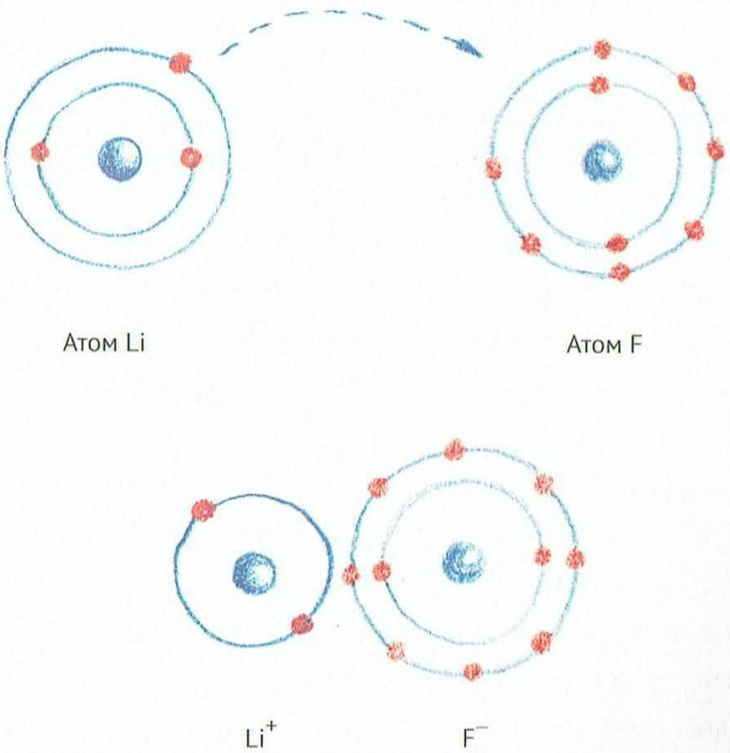


Рисунок №3

Атом Li отдает атому F один электрон, благодаря чему оба достигли стабильного состояния с 2 и 8 электронами на внешних орбитах. Притяжение между ионами противоположных зарядов приводит к образованию соединения LiF. Этот тип связи называется ионной связью.

Размер нейтрального атома натрия составляет 1,86 Ангстрем[1]. Размер иона Na^+ — 0,98А. А когда нейтральный атом фтора приобретает электрон и становится отрицательным ионом, он увеличивается с 0,68А до 1,33А.

Атомы с небольшим количеством электронов на внешнем энергетическом уровне легче достигают конфигурации инертного газа когда теряют электроны, тогда как атомы с большим числом могут лучше всего достичь этого результата, приобретая электроны. Например, если атом лития приблизится в пространстве к атому фтора, то произойдет перенос электрона, показанный на рисунке №3. В результате оба атома приобретают желаемую стабильную конфигурацию и образуют соединение LiF, фторид лития. Литий выступил в роли «донора», отдавая электрон фтору, а фтор получил этот электрон для достижения стабильной конфигурации с 8 электронами на внешнем энергетическом уровне.

Положительные и отрицательные ионы удерживаются вместе или связаны электростатическими силами. Это называется ионной связью.

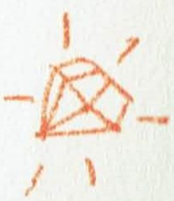


[1] Ангстрем = 10^{-8} сантиметров

Кристаллы

Существенная разница между жидким и твердым (кристаллическим) состояниями заключается в относительной подвижности молекул. В жидкостях молекулы подвижны, тогда как в твердых телах притяжение удерживает их в жестком положении относительно друг друга, и движение ограничивается. Когда на них начинает воздействовать тепло, движение увеличивается и приводит к твердотельным реакциям, инверсии кристаллов, разложению и плавлению.

Хорошо сформированные кристаллы относительно редки в природе и трудно поддаются изготовлению в лабораторных условиях. Из-за этого кристаллы раньше считались довольно загадочным исключением из наиболее распространенных форм твердых тел. Микроскоп, изобретенный в конце шестнадцатого века, показал, что большинство материалов имеют кристаллическую структуру.



Симметричные формы кристаллов, видимые невооруженным глазом или с помощью микроскопа, повторяются в гораздо меньших размерах — в расположении атомов и молекул. Основной особенностью кристалла является закономерность расположения атомов.

Во всех кристаллических структурах есть базовая единица, называемая «элементарной ячейкой». Если она повторяется в пространстве, получается кристаллическая решетка. Кристаллическая решетка — это повторяющееся расположение атомов или молекул. В зависимости от того, что находится в узлах решетки, можно выделить четыре её типа: атомная, молекулярная, металлическая и ионная. Керамические материалы чаще всего имеют ионную кристаллическую решетку.

Если жидкость охлаждается достаточно медленно, чтобы атомы успели найти свое наиболее «удобное» и «устойчивое» расположение, прежде чем потеряют свою подвижность, образуется упорядоченная кристаллическая структура. Если жидкость быстро охлаждается или имеет высокую вязкость, противодействуя таким образом движению атомов в по-

пытке найти наиболее «удобное» расположение, получается стекло или аморфное твердое вещество. Существенная разница между кристаллом и стеклом заключается в расположении атомов. У кристалла упорядоченная, повторяющаяся, симметричная структура, а у стекла — беспорядочная, случайная.

Ионная кристаллическая решетка сформирована регулярным расположением больших анионов, плотно упакованных с катионами меньшего размера в промежутках структуры. Каждый положительно заряженный ион хотел бы окружить себя как можно большим количеством противоположно заряженных соседей, насколько это геометрически возможно. Если положительный ион маленький, то вокруг него поместится только несколько отрицательно заряженных ионов. Если положительный ион большой, то и количество окружающих анионов возрастает. Число ближайших к друг другу частиц называется координационным числом и зависит от радиусов участвующих катионов и анионов. Если радиус аниона уходит за пределы точки, в которой катион и анионы могут контактировать, структура становится нестабильной. Когда происходит такое разделение положительных и отрицательных ионов, структура меняется на другой тип, который допускает контакт. Это показано на рисунке №4.

Ион Si^{+4} находится в сочетании с четырьмя ионами кислорода. Эта комбинация называется кремниево-кислородным тетраэдром — основной структурной единицей силикатных структур. Смотрите рисунок №5.

Кремниево-кислородный тетраэдр состоит из иона кремния, окруженного четырьмя атомами кислорода, требования к заряду которых не полностью удовлетворены. В результате ионы кислорода, расположенные в углах тетраэдра, стремятся стать связанными с другими катионами, такими, как Si^{+4}, Mg^{+2}, Al^{+3}. Ионы кислорода совместно с ионами Si^{+4} образуют различные типы кремниевых кристаллических решеток.

Чаще всего кремнезём встречается в виде β-кварца, который при температуре 575 °C переходит в α-кварц, увеличиваясь в объеме до 2,8%. Форма α-кварца устойчива до температуры 1000 °C, поэтому если изделие обжигается при температуре менее 1000 °C, α-кварц при охлаждении вернется в модификацию β-кварца при температуре 575 °C.

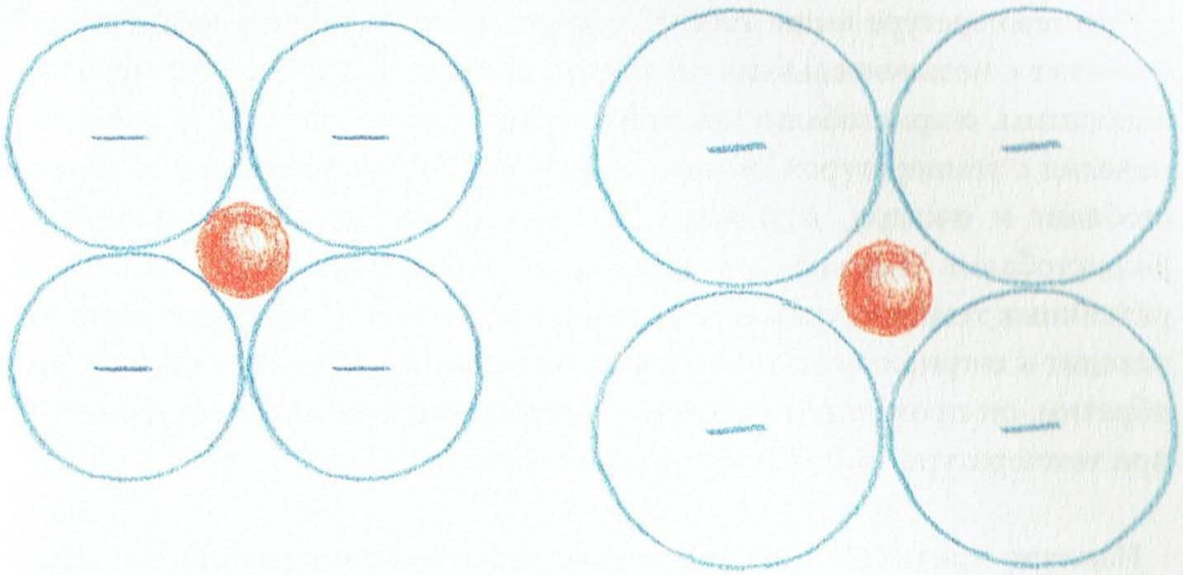


Рисунок №4

Стабильное и нестабильное расположение ионов. Слева маленький положительный ион соединяется с более крупными отрицательными анионами. Положение, изображённое на рисунке справа, нестабильно из-за расстояния между катионом и анионами, и частицы будут стремиться изменить свое положение.

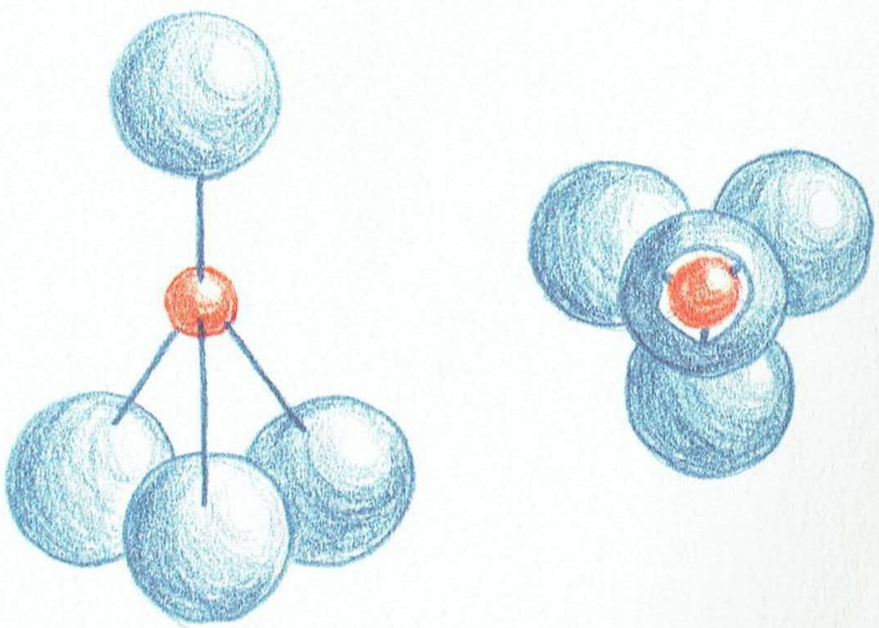


Рисунок №5

Кремниево-кислородный тетраэдр. Перспективная схема (слева) и срез (справа).

При температуре выше 1000 °С α-кварц начинает переходить в α-кристобалит с незначительным увеличением объема, причем этот переход необратим. α-кристобалит сохраняет устойчивость до 1400 °С, поэтому изделия с температурой обжига 1000 – 1400 °С будут содержать α-кристобалит и α-кварц, которые при охлаждении перейдут в β-кварц и β-кристобалит. Переходы в α и β формы обратимы, но происходят при различных температурах. В интервале 1400 – 1450 °С α-кристобалит переходит в α-тридимит с увеличением объема на 1,7%. Этот переход необратим, он происходит медленно. α-тридимит переходит в β-тридимит при температуре 163 °С с объемным сжатием 0,2%.

Наличие примесей и жидких расплавов ускоряют модификационные превращения кремнезёма и обеспечивают их полноту. Модификационные превращения кремнезёма сопровождаются значительными объемными изменениями и оказывают влияние на прочность и целостность керамического изделия.





Глина

Откуда берётся
глина, из чего она состоит
и как устроена.
Глава избавляет от ощущения
волшебства при работе с глиной.

Чтобы понять глину, нужно учитывать ее происхождение. Глина — это продукт геологического выветривания поверхности Земли. Из-за того, что этот процесс непрерывен и продолжается повсеместно, глина очень распространена в природе.

Кажется, что поверхность земли постоянна и неизменна, но это чувство обманчиво, потому что мы наблюдаем за ней относительно короткий период времени. А тем временем за один день образуется больше глины, чем за то же время человек способен использовать в керамике.

За миллионы лет земля претерпела крутые изменения: обширные области континентов становились попеременно то гористыми, то покрытыми морями. Климат разных местностей менялся от арктического до тропического. Земля была расплавленным шаром, а земная кора, по которой мы сегодня ходим, — это тонкий затвердевший слой, покрывший все ещё горячую внутреннюю поверхность. Когда поверхность земли была жидкой, тяжелые материалы, такие, как металлы, тонули и опускались на более глубокие уровни. Из-за этого поверхностные слои расплавленного материала стали однородными по составу. Потом земля остыла, и верхний слой затвердел. Можно было бы предположить, что его состав должен оставаться равномерным по всей поверхности земного шара. Но, как видим, это не так. Разнообразие веществ на поверхности земли — результат более поздних изменений.

Средний химический состав земных пород на глубине двадцать километров примерно такой:

кремнезём
глинозём

	%
SiO_2	59,14
Al_2O_3	15,34
Fe_2O_3+FeO	6,88
CaO	5,08
Na_2O	3,84
MgO	3,49
K_2O	3,13
H_2O	1,15
TiO_2	1,05
	99,10
Все остальные	0,90
	100

Обратите внимание, что кремнезём и глинозём составляют около 75 процентов земной коры, и, как мы увидим позже, эти же два оксида и есть основные компоненты глины.

Охлаждение поверхности Земли вызывало кристаллизацию минералов из расплавленной массы. Минерал — это природное вещество, однородное по составу и строению. Локальные изменения в составе расплавленного материала, различные условия давления и разные скорости охлаждения привели к появлению многочисленных минералов. Установлено более пяти тысяч видов минералов, ежегодно утверждается несколько десятков новых, однако широко распространены лишь 100–150 минералов. И минеральный состав земной коры довольно прост.

Полевой шпат — наиболее распространенный минерал, именно его компоненты в основном содержатся в глине. В природе существуют сотни полезных ископаемых, но большинство из них редки, а многие можно считать капризами природы.

Вода играла важную роль в геологических изменениях. В ней растворены неисчислимые количества земной породы. Мы считаем камни нерастворимыми и не подверженными воздействию воды, но в течение миллионов лет, вода смывает горы. Присутствие соли в море свидетельствует о растворяющем действии дождевой воды, которая постепенно вымывает растворимые вещества из камней и уносит в море, где они остаются в растворе все возрастающей концентрации.

В дополнение к химическому действию в качестве растворителя, вода, несущая минеральные частицы, механически воздействует на камни. Абразивное воздействие осадков и размалывание в ручьях и ледниках подготавливает камни к химической дезинтеграции, разбивая их на все более мелкие кусочки. Это влияние, столь незаметное в каждом конкретном случае, в совокупности представляет собой мощную силу.

Ещё вода просачивается в трещины и, расширяясь при замерзании, расщепляет камни. Вода разбивает скалы на мелкие кусочки и растворяет все, что может растворить. Растения также вносят вклад в этот процесс благодаря корням, которые закрепляются в трещинах и раскалывают камни. Этот процесс называется выветриванием или эрозией. Он объясняет разнообразный и захватывающий характер земного ландшафта. Горы, образованные в то время, когда поверхность земли охлаждалась, сжималась и вздымалась вверх, разрушены эрозией и отложены в виде

ила и песка в океанах и озерах. Там эти слои материалов под действием температуры и давления превращаются в новую породу и снова выталкиваются наверх в новые хребты и горы, чтобы вновь изнашиваться и оседать. Глина — конечный продукт выветривания горных пород. По мере того, как горы и холмы стираются водой, образующиеся частицы, уменьшающиеся благодаря действию воды, в конце концов оседают в тихих устьях или дельтах рек, сортируясь по размеру. Позже слои распавшейся породы, из которой было удалено большинство растворимых веществ, поднимаются на сушу.



Типичный состав глины

Химический состав глины похож на средний состав поверхности земли. Сравните, например, состав обычной красной глины с приблизительным процентным содержанием оксидов на поверхности земли:

Заметьте, что содержание кремнезёма и глинозёма почти одинаково и составляет основную массу материала. Более чистые по составу гли-

	Поверхность земли	Обычная красная глина	Каолин из Северной Каролины
SiO_2	59,14	57,02	46,18
Al_2O_3	15,34	19,15	38,38
Fe_2O_3	6,88	6,70	0,57
MgO	3,49	3,08	0,42
CaO	5,08	4,26	–
Na_2O	3,84	2,38	1,22
K_2O	3,13	2,03	–
H_2O	1,15	3,45	13,28
TiO_2	1,05	0,91	–

ны содержат намного меньше железа и относительно больше глинозёма, как мы видим по составу каолина из Северной Каролины в третьем столбце. Тем не менее, сходство даже этой относительно чистой глины с типичным составом земной коры заслуживает внимания.

А вывод прост: глина по составу является типичным образцом земной коры, очень сильно измельченной в результате эрозии, от которой глина отличается больше по своему физическому состоянию, чем по химическому составу.

Сами глины сильно различаются по химическому составу. Более чистые, светложгущиеся глины — каолин и комовая глина — содержат много глинозёма и мало железа и других примесей. Поскольку глина состоит преимущественно из глинозёма и кремнезёма, остальные присутствующие оксиды считаются примесями.

Состав глины варьируется в зависимости от источника материнской породы. В разных местах магматическая порода, которая в конечном итоге порождает глину, может сильно различаться, некоторые её виды содержат много кварца, а некоторые насыщены оксидом железа. А если, например, частицы будут собираться рекой со многих тысяч километров и откладываться в виде глины в дельте или устье реки, то такая глина будет содержать образцы распада разнообразных горных пород.



Молекулярный состав глины

Это формула глины:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$$

В этой формуле относительное количество каждого из присутствующих оксидов указано в виде молекулярного отношения, а не в процентах по массе. В глине одна молекула Al_2O_3 связана с двумя молекулами SiO_2 и двумя молекулами H_2O.

Эта формула не учитывает сложный набор примесей, которые обнаруживаются при реальных пробах. Такое чистое глинистое вещество называется каолином.

Исследуя химическое происхождение глины, нужно внимательнее присмотреться к семейству полевых шпатов. Полевые шпаты содержат оксид алюминия (Al_2O_3) и диоксид кремния (SiO_2) в сочетании с одним или несколькими другими оксидами щелочной природы.

Полевые шпаты иллюстрируются следующими формулами:

Ортоклаз	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
Альбит	$Na_20 \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
Анортит	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

Но если исследовать образцы породы, в любом полевом шпате будут присутствовать примеси. Кроме того, соотношение молекул редко будет ровно один – один – шесть, как указано выше, и будет несколько отличаться от этой общей пропорции.

Когда полевой шпат выветривается, а его растворимая часть уносится водой, остается глинозём и кремнезём. Часть кремнезёма уходит с химическими соединениями. Оставшиеся глинозём и кремнезём после длительного воздействия влаги гидратируются — химически объединяются с водой. Этот процесс занимает миллионы лет и не может быть воспроизведен в лаборатории. В виде химического уравнения он выглядит следующим образом:

$$\underset{\text{Полевой шпат}}{K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2} + xH_2O \rightarrow \underset{\text{глина}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O} + \underset{\text{в растворе}}{K_2O(SiO_2)} + \underset{\text{в растворе или в глине}}{SiO_2}$$

Глина — это чрезвычайно инертный материал. Все естественные изменения в глине уже произошли, за исключением возможного образования из нее сланца под воздействием тепла и давления, но образование таких пород требует довольно специфических условий.

Температура плавления глины достаточна высока. Даже обычные поверхностные глины плавятся при температурах выше 1000 °C (далее в тексте все температуры приведены в градусах Цельсия.) Причина в том, что все легкоплавкие щелочные соединения были удалены, и остались только тугоплавкие оксиды — глинозём и кремнезём — вместе с небольшим количеством железа или других минералов.



Физическая природа глины

Частицы глины очень маленькие, и это объясняет большую часть её физических свойств. Многие глины имеют значительный процент частиц диаметром менее микрона[1]. Их можно рассматривать как монокристаллы глины. Под электронным микроскопом видно, что они имеют форму пластинок. В одном кубическом миллиметре каолина (относительно крупнозернистой глины) насчитывают более трех с половиной миллионов таких частиц. У более мелкозернистой комовой глины на единицу объема намного больше отдельных частиц.

Чрезвычайно мелкий размер частиц глины объясняется процессами выветривания, химического распада, измельчения во время транспортировки водой и отсеивания, которое происходит во время осаждения в спокойной воде. Однако в любой глине будут присутствовать и крупные частицы. Это могут быть частицы неизменённого полевого шпата, кварца или других минералов, которые связались с глиной во время транспортировки или осаждения. Их удаляют из глины путем промывки.

Как правило, глина содержит примеси органических веществ. Во время обжига они выгорают, но их присутствие оказывает влияние на физическое поведение материала до обжига.

[1]Микрон — это единица длины, которая составляет одну тысячную часть миллиметра.

Пластичность

Влажная глина удерживает любую форму. Это свойство называется пластичностью. Оно даёт возможность изготовления бесконечного количества разнообразных форм керамических предметов.

Размер и форма отдельных частиц в значительной степени объясняют пластичность глины. Вода проникает и смачивает каждую частицу, образуя вокруг нее пленку влаги. Поскольку большинство частиц глины имеют форму пластинок, они прилипают друг к другу и при приложении силы скользят и удерживают свое новое положение. Форма частиц и пленка воды вокруг них создают эффект пластичности. Так мокрый песок хорошо держит форму, но он совершенно не пластичный в сухом состоянии. Химическое притяжение между частицами также влияет на пластичность.

Органика в глине способствует пластичности — она действует как клей. Деятельность бактерий, при которой выделяются коллоидные гели, также делает глину пластичнее. В целом, глина, которая некоторое время выдерживалась, становится более удобной для работы. Китайские традиционные мастера смешивают глину для своих внуков, а сами используют глину, которую приготовили их деды. Даже несколько дней выдержки полезны для улучшения рабочих свойств. Процесс ускорится, если добавить в массу небольшое количество уже выдержанной глины. Тонкие различия в пластичности трудно оценить каким-либо точным способом, но опытный гончар сможет это почувствовать во время работы.

Глины сильно различаются по пластичности в зависимости от их геологической истории. Некоторые очень грубые глины применяют для изготовления кирпича и других тяжелых глиняных изделий. Другие глины слишком пластичные и липкие для использования в чистом виде, и их смешивают с другими менее пластичными глинами. Многие глины, тем не менее, используют такими, как они добываются из земли, без каких-либо изменений в составе.

Первичные и вторичные глины

Глины классифицируют по цвету, геологическому происхождению или способу применения. Но в общем, глины разделяют на две большие группы — первичные и вторичные.

Первичные глины, или остаточные глины, как их иногда называют, — это глины, которые не перемещались с мест залегания их материнских пород, ни водой, ни ветром, ни ледником. Обычно продукты выветривания уносятся вниз по склонам гор в ручьи и реки, а затем в озера или моря. Но в некоторых случаях глины остаются на том месте, где образовались в результате распада полевого шпата. Скальные пласты превращаются в глину под действием грунтовых вод, пара или газов, которые просачиваются через скалы и постепенно вымывают растворимые компоненты. Такая глина не переносилась водой, у нее не было возможности для сортировки частиц по размеру и крупные зерна глины смешивались с мелкими. Поэтому первичные глины крупнозернистые и относительно непластичные.

Первичные глины, очищенные от фрагментов породы, не загрязнены неглинистыми минералами. Причина заключается в том, что большинство первичных глин образуются из пластов чистого полевого шпата, породы, которая легко разрушается под действием воды. Другая причина в том, что в глину не попадают никакие новые вещества, поскольку она не переносится ручьями. Таким образом, первичные глины ценятся за их чистоту, белизну и отсутствие нежелательных минеральных или органических загрязнений. Большинство каолинов — первичные глины.

Вторичная глина — глина, перенесенная с места исходной материнской породы. Вода — это наиболее распространенное средство перемещения, однако функцию транспортёра также выполняют ветер и ледники. Вторичные (транспортируемые) глины встречаются гораздо чаще, чем первичные, поскольку избежать переноса разрушенной и измельчённой горной породы на новое место практически невозможно.

Транспортировка водой существенно влияет на глину. Бурные горные ручьи измельчают её. Затем, когда поток замедляется, часть находящегося в потоке материала начинает оседать. Крупные частицы естественным образом оседают первыми, оставляя мелкие частицы в воде во взвешенном состоянии. А уже в озере или море, где нет течений, на дно опускаются самые мелкие частицы глины. Этот процесс отделяет грубые частицы от мелких.

Вторичные глины — это смесь глин из различных источников. В ручье смешиваются отложения из многочисленных районов, через которые он протекает. Это определяет сложный состав большинства транспортируемых глин и наличие в них многочисленных минералов, которые следует считать примесями. Кроме того, вторичная глина часто содержит значительное количество органических веществ, которые связываются с ней во время осаждения.

Вторичные глины — мелкозернистые, пластичные и загрязнённые значительным количеством примесей (например железом), которые окрашивают глину в красный или коричневый цвет. Бывает, что вторичные глины и вторичные каолины содержат мало железа, но это скорее исключение из правил.



Глиняная масса

Для достижения определённых керамических целей глину смешивают с другими натуральными минеральными веществами. Такая смесь называется глиняной массой.

Многие глины, встречающиеся в природе, используют в первоначальном виде. Например, при изготовлении кирпича было бы не экономично модернизировать или смешивать сырье. Глина, подходящая для производства обычного кирпича, встречается повсеместно. Точно так же многие другие глины можно выкопать из земли, замешать в нужном количестве воды и превратить в керамику без каких-либо добавок. Такие глины можно назвать натуральными глиняными массами.

В донаучные времена гончар полагался в основном на такие глины, почти никак их не изменяя. И только иногда в состав массы вносились коррективы для улучшения рабочих свойств. Например, для уменьшения усадки и деформации при сушке и обжиге в неё добавляли немного песка.

Однако, требования, которым должна соответствовать глина для получения желаемых результатов, обычно подразумевают смешивания двух или более материалов. Такими требованиями могут быть, например, экстремальная пластичность, позволяющая сделать глину пригодной для работы на гончарном круге, белизна и прозрачность после обжига, литьевые свойства или развитие определенных цветов и текстур. Чтобы найти подходящий состав смеси, необходимо понять физические свойства глин и их реакцию на обжиг, а также физические и термические свойства других материалов, используемых в глиняных массах.

В этой книге мы опустим способы модификаций глиняных масс с целью изменения пластичности и плавкости, но остановимся подробнее на факторах, определяющих цвет и текстуру материала.

Цвет и текстура глиняных масс

Цвет обожженной глины варьируется от чисто белого или светло-коричневого до темно-коричневого и даже черного. По текстуре глина может быть как очень гладкой, так и чрезвычайно грубой. Цвет и текстура обожженной глины напоминают камни, песок и землю. Это не удивительно — цвет керамических изделий обусловлен оксидом железа. За цвет камней и песка тоже отвечает железо в той или иной форме. Почти всем нравится простая, честная текстура и цвет кирпичей, цветочных горшков, красной черепицы. Эта цветовая гамма очень легко и естественно проявляется в керамике, и хотя изменить цвет глиняной массы несложно, цвета натуральных глин после обжига чаще всего оказываются очень приятными и без каких-либо изменений.

Почти все глины содержат железо, которое придаёт им немного тёплый оттенок после обжига. Чисто белая глина, безусловно, является исключением, а в большинстве поверхностных глин достаточно железа, чтобы получить ярко выраженный коричневый, рыжий, красный или тёмно-желтый цвет. Помимо оксида железа, в глине могут присутствовать и другие красящие оксиды, например, марганец, но обычно их количество так мало, что весь красящий эффект подавляется железом. Некоторые глины, однако, настолько загрязнены железом, марганцем и другими оксидами металлов, что могут иметь насыщенный темно-коричневый или почти чёрный цвет. Большинство глин после обжига становятся темно-желтыми, розовыми, красными или коричневыми.

На цвет обожженной глины влияет не только присутствие железа, но и температура и атмосфера в печи. Например, одна глина может иметь светло-розовый цвет при обжиге на Δ08[1] конус. На Δ04 она может быть

[1] Для обозначения температуры обжига и количества тепла, которое должно получить изделие при обжиге, используют номера конусов Зегера. Таблица соответствия конусов градусам Цельсия на странице 84.

кирпично-красного цвета, а на Δ1 станет шоколадно-коричневой. Ближе к Δ6 она будет почти черной и похожей по текстуре на уголь. Но если провести обжиг на Δ04 в восстановительной[1] среде, эта же глина станет черной. Другими словами, глина даёт множество разных цветов в зависимости от того, как её обжигают. В целом, восстановительный обжиг приводит к получению холодных тонов. Глину, в которой содержится лишь небольшое количество железа, восстановление приведет к получению серого цвета вместо теплого кремового. Глины, которые при окислении краснеют, от восстановления, как правило, становятся черными. А если атмосфера в печи неравномерная, одно и то же изделие окрашивается и в черный, и в красный цвет из-за частично восстановительных условий в печной камере. Кирпичи иногда специально обжигают таким образом, чтобы получить пеструю окраску.

Чтобы изменить цвет глины, в массу добавляют красящие оксиды. Для темных красных и коричневых тонов — оксид железа. Если в беложгущуюся глину добавить от 2 до 4 процентов оксида железа, после обжига она станет красной или коричневой. Для этой цели применяют красный оксид железа (Fe_2O_3). Обратите внимание — оксид железа сильно пачкается, поэтому руки, инструменты и одежда окрашиваются в глубокий цвет ржавчины. Оксид железа действует как сильный флюс[2] в глине, и добавление даже небольшого процента железа может сделать массу слишком легкоплавкой для заданной температуры. Чтобы определить, сколько добавить железа, для получения желаемого эффекта, проведите тесты.

Черный оксид железа (FeO) тоже используется для окрашивания глиняных масс. Его частицы крупнее, чем у красного оксида железа, что часто приводит к неравномерной окраске. По сравнению с красным оксидом он придаёт глине более серый цвет.

---

[1] Восстановительный обжиг — обжиг без доступа кислорода. Например, в газовой или дровяной печи.

[2] Флюсы — вспомогательные вещества, понижающие температуру плавления смеси.

Если нужен очень темный цвет или пятнистая или крапчатая поверхность, комбинируйте оксид железа с другими красящими оксидами. Смесь оксида железа и диоксида марганца даёт оттенки серо-коричневого, темно-коричневого или полностью чёрный цвет. Двух процентов диоксида марганца достаточно, чтобы заметно затемнить глину. При использовании двуокиси марганца без других добавок можно получить серо-коричневые цвета с более или менее заметными точками. Это связано с большим размером частиц марганца. Чтобы получить хорошо заметные точки и пятна, можно использовать гранулированный марганец. Если требуется черный цвет, используйте комбинации железа, марганца, меди и кобальта.

Последние два оксида являются сильными флюсами и сильными красителями. Они будут окрашивать любую глазурь, которая наносится на них, поэтому должны использоваться экономно. Как правило, количество окрашивающего оксида в глиняной массе должно быть ниже трёх процентов, но для достижения специальных эффектов можно добавить и пять. Здесь, как и при смешивании большинства керамических материалов, чем больше натуральных веществ, тем лучше будут результаты. Лучше использовать красную глину, чем модифицировать белую, добавляя в нее железо.

Иногда нужны глиняные массы синего или зеленого цвета. Холодные цвета не характерны для природной глины, но можно окрашивать беложгущиеся массы в различные оттенки, добавляя оксиды, или специальные пигменты. Синие цвета получают путем добавления красителей, приготовленных из оксида кобальта, зеленые — из оксидов меди и хрома и так далее.

Текстура у глины может быть шероховатая или создавать впечатление шероховатости из-за крапинок, пятен и точек. Для грубой текстуры к глине добавляют шамот. Шамот — это глина, которую обжигают, а затем измельчают в крошку разных размеров. 15 процентов грубого шамота, который пройдет через сито 20 меш, в глиняной массе даст очень шероховатую и землистую текстуру. Шамот, который пройдет через сито 40 меш, считается средним по размеру и используется для гончарных масс. Иногда для больших скульптур используется очень грубый шамот — 10

меш или даже больше.

Исторически усилия гончаров были направлены на создание гладких и чистых глиняных масс. Кульминацией этого стало появление в Китае чистого белого, полупрозрачного фарфора, который можно считать идеальным. Но современные керамисты не считают шероховатость недостатком и используют её как в практических, так и в эстетических целях.

Крапинки и точки на поверхности глины получают, добавляя в нее окрашивающие оксиды в зернистой форме. После обжига они становятся темнее, чем основная масса. Для этого часто используют марганец и ильменит — руду, содержащую железо и диоксид титана. Железо в зернистой форме также дает очень заметные пятна и точки. Иногда для этой цели используют соскобы ржавчины, кузнечную окалину или железную стружку. Размер частиц железа и температура обжига определяют характер пятен.

Разумеется, материалы, вызывающие появление темных точек, влияют и на глазури, особенно на высокотемпературные. Количество вещества, которое добавляется в глину для образования крапинок, зависит от типа вещества и от желаемого количества и яркости точек. В целом, около 2% ильменита дают очень заметный эффект, а 5% крошки красного кирпича в высокотемпературной массе дают выраженную крапчатую текстуру.

Чтобы получить белые крапинки в глиняной массе, можно добавить в неё белый фарфоровый шамот. Перед обжигом такой массы нужно проявить белую крошку на поверхности с помощью губки или наждачной бумаги. В противном случае шамот останется покрытым тонким слоем глины и не будет заметен. Сочетание черных и белых пятен в коричневой или серой глине может дать чрезвычайно красивые текстуры, похожие на гранит.

Текстуры, которые появляются естественным образом, кажутся наиболее приятными в готовом изделии. Например, пятнышки, которые слишком заметны и слишком равномерно расположены, имеют искусственный вид. Такая текстура часто встречается на низкотемпературных изделиях, имитирующих высокотемпературные.

Сушка

Многие из свойств глины, придающие ей пластичность, одновременно являются причиной многих проблем. Частицы пластичной глины, содержащей необходимое количество воды, разделены водными пленками, которые постепенно испаряются. Если объем куска глины измерять в процессе сушки и записывать в виде графика, получится кривая, изображенная на рисунке №6–1.

График справа налево

Начиная с точки (А), объем удаляемой воды равен объему усадки — отсюда наклон линии 45 ° от точки (А) до (В). В точке (В) частицы соприкасаются, и дальнейшая усадка не происходит. Из-за того, что сушка продолжается и дальше, удаляемая вода заменяется воздухом. Поскольку усадка завершена в точке (В) и частицы больше не двигаются, ниже точки (В) процесс сушки можно ускорить. Но в то время, когда частицы глины внутри изделия еще двигаются, будь то из-за формования, сушки, обжига или термического шока, возникают дефекты. На рисунке №6–1 показано расположение частиц, соответствующее различным точкам на кривой усадки при высыхании.

Если взглянуть на график зависимости скорости сушки (рис. №6–2) от количества воды, оставшейся в массе, становится видно, что скорость высыхания на начальных этапах постоянна, а затем уменьшается. Это происходит, потому что на отрезке А—В вода испаряется с поверхности изделия. Когда это происходит, глина сжимается и на поверхности снова оказывается слой воды. В точке В, когда частицы глины вступают в контакт друг с другом, усадка прекращается. Продолжающееся высыхание заставляет поверхность воды отступать все дальше и дальше вглубь массы. Оттуда воде сложнее испаряться, поэтому скорость сушки уменьшается.

Термин «усадочная вода» применяется к воде, которая разделяет частицы в пластичной массе и присутствует в системе от точки А до В. В точке В частицы находятся в контакте и усадка прекращается. Оставшаяся вода называется «поровой водой». Количество поровой воды, присут-

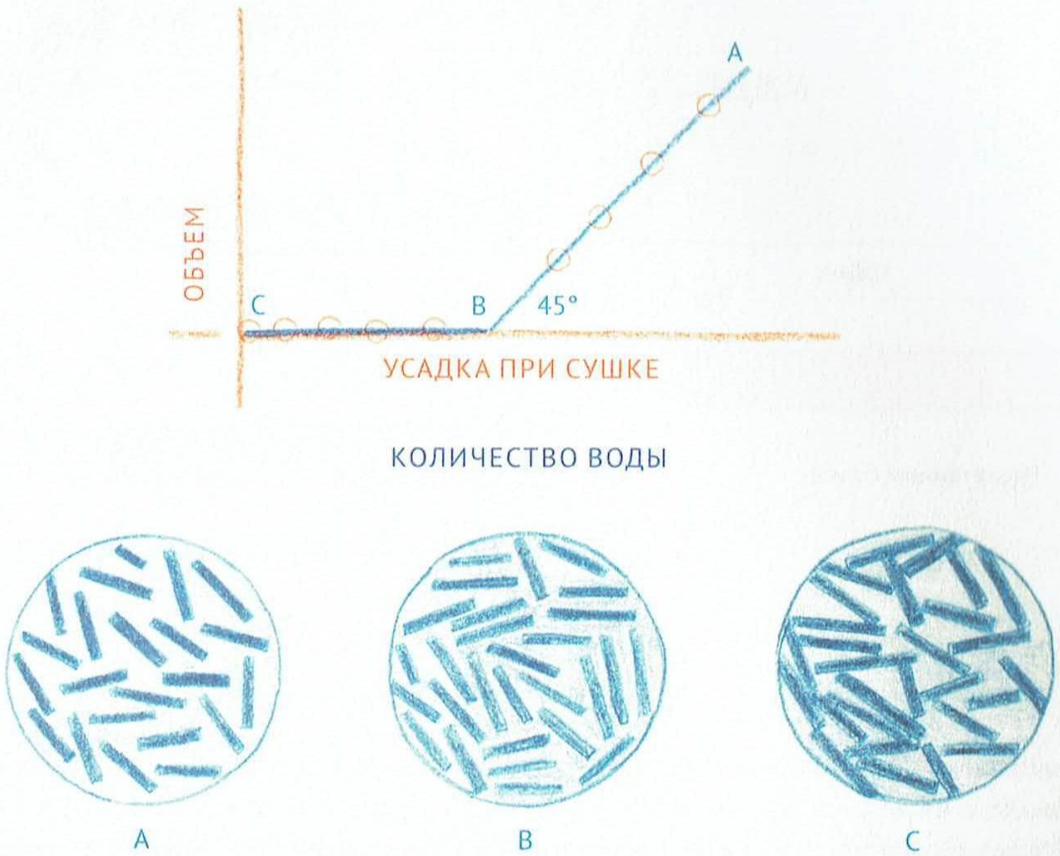


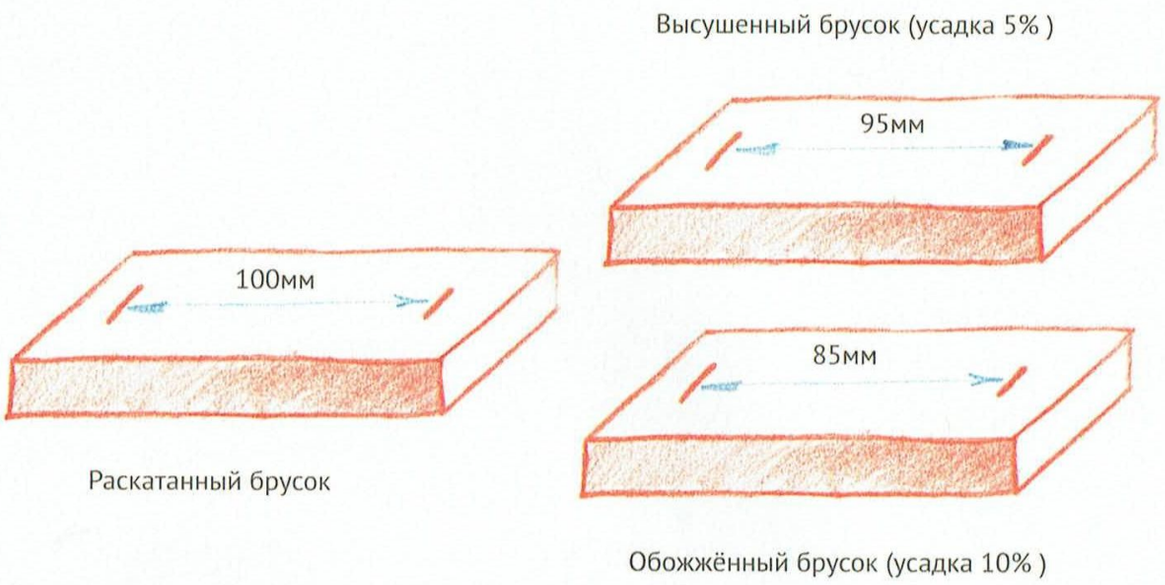
Рисунок №6–1

Кривая усадки глиняного шликера и расположение частиц глины в точках A, B и C.



Рисунок №6–2

Скорость высыхания глиняного шликера. Точки A, B и C соответствуют точкам на рисунке №6–1



Измеряем усадку

Из пластичной массы сделайте брусок примерно 12 см длиной, 2 см шириной и 1 см толщиной, как показано на рисунке. Его можно слепить вручную или раскатать пласт сантиметровой толщины и вырезать брусок из него. Сделайте две отметки на верхней поверхности бруска ровно на расстоянии 100 миллиметров друг от друга. Просушите планку и измерьте расстояние между отметками. Если исходное расстояние между отметками было 100 мм, а после сушки стало 95 мм, то усадка при высыхании составила 5%.

Обжиг до температуры стеклования и измерение расстояния между метками позволяют определить усадку при обжиге. Если расстояние между отметками теперь составляет 85 мм, общая сушка и усадка при обжиге составляют 15%, из которых 5% – усадка при сушке и 10% – усадка при обжиге. Необходимо провести обжиг на нескольких температурах, чтобы получить полную картину усадки.

ствующей в любой массе в точке (B), в значительной степени зависит от размера частиц глины.

Более мелкозернистые глины дают большую усадку. Этого следует ожидать, поскольку в таких глинах на единицу длины больше пленок воды.

Причины дефектов, проявляющихся во время усадки

Ошибки при изготовлении

При любой операции формования могут возникнуть области неравномерного распределения материала. Это происходит на разрывах, расслоениях, местах соединений, или других областях, в которых не поддерживается идеальная однородность массы. Это слабые места, и в процессе сушки результирующая усадка может привести к появлению трещин в этих точках.

Ориентация частиц глины

Причина проблем, связанных с сушкой, заключается в мелком размере и специфической форме частиц глины. Из-за пластинчатой формы частиц все операции формовки приводят к ориентации этих частиц в направлении, перпендикулярном к давлению при формовании. Наименьшая усадка глины происходит в направлении, параллельном ориентации пластинок, наибольшая — в перпендикулярном направлении и в неориентированном состоянии. Кусок глины, показанный на рисунке №7, деформируется во время сушки. А если возникающие напряжения превышают прочность массы, он трескается.

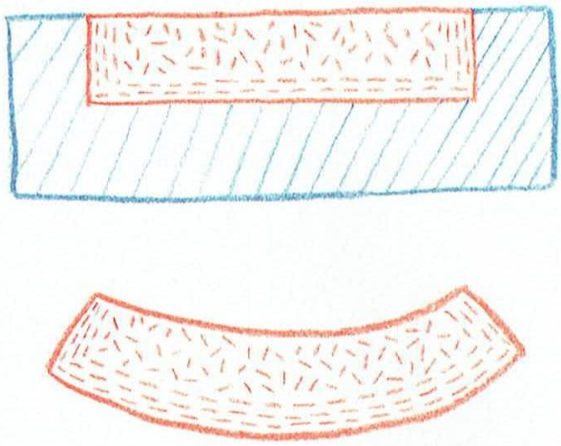


Рисунок №7

Эффект ориентации частиц в отлитой детали и её деформация при сушке.

Неравномерная влажность

Все операции формования приводят к состоянию неравномерной влажности, даже если в исходной смеси вода распределена равномерно. Например, при экструзии сила трения между глиной и матрицей вызывает перемещение воды к центру. Достаточно крупная, отлитая под давлением деталь имеет градиент влаги в стенках, причем более сухая сторона граничит с гипсовой формой. Изделие, выкрученное на гончарном круге, содержит больше влаги на внешней поверхности из-за использования воды в качестве смазки во время процесса формования. При этом, если вода постоянно остается на дне горшка, а не удаляется время от времени с помощью губки, весьма вероятно, что во время сушки в этой области возникнет трещина. Смотрите рисунок №8.

В начале сушки одна поверхность изделия влажнее другой. Влажная часть изделия сжимается больше, чем сухая. И поскольку сухая часть изделия ограничивает усадку, с влажной стороны будут создаваться растягивающие напряжения. Керамические массы слабо сопротивляются растяжению и, как следствие, в более влажной части образуется трещина.

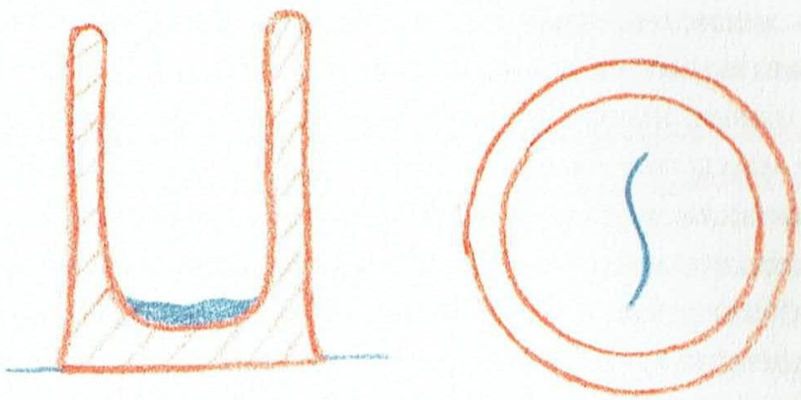


Рисунок №8

Вода, оставшаяся на дне изделия, провоцирует возникновение трещин во время сушки.

Неравномерная сушка

Даже если изделие равномерно влажное после формования, оно все равно может деформироваться, если не будет равномерно высушено. Рассмотрим, например, глиняную плитку. Если плитка помещена на металлическую пластину так, что вода испаряется только с верхней поверхности, плитка будет деформироваться. Верхняя поверхность по мере потери воды начнет сжиматься, а противоположная поверхность не будет за ней успевать.

Развитие градиента влажности

Процесс сушки приводит к образованию градиента влажности. На начальных этапах сушки объем удаляемой воды равен объему усадки изделия. Частицы перестраиваются при удалении воды до тех пор, пока не произойдет контакт частицы с частицей. Эта усадочная вода испаряется с поверхности изделия. Важно, чтобы она не удалялась с поверхности быстрее, чем пополняется изнутри. Скорость пополнения зависит от

факторов, влияющих на миграцию воды через небольшие капилляры или пустоты в глиняной массе. Мелкозернистые глины должны высушиваться очень медленно, чтобы предотвратить растрескивание поверхности, а крупнозернистые глины могут быть высушены быстрее. Массы, содержащие шамот, имеют более низкое содержание глины и меньшую усадку. Такие массы тоже могут быть высушены быстрее. Важным фактором миграции воды на поверхность является вязкость воды. Когда вода нагревается, то становится менее вязкой. На этом принципе основана работа влагопоглотителей, которые нагревают изделие в очень влажной атмосфере, препятствующей высыханию. Затем, путем снижения влажности, можно контролировать скорость испарения воды с поверхности. Поскольку изделие нагревают целиком до того, как будет допущено любое испарение с поверхности, существует меньшая вероятность развития нежелательного градиента влажности во время сушки.

Расслоение

Сегрегация, или осаждение в пластичных массах, не представляют особой важности, так как консистенция смеси такова, что подвижность ингредиентов ограничена и сегрегация невозможна. Однако в случае с литьевыми массами это становится важным из-за возможности расслоения. Это может привести к тому, что нижняя поверхность отлитого элемента содержит больше неглинистого материала — шамота, кварцевого песка или полевого шпата, чем верхняя часть. В результате нижняя поверхность будет сжиматься меньше, чем верхняя, и деформация будет происходить так же, как показано на рисунке №7.

Уменьшение усадки

Чтобы уменьшить усадку глины, нужно уменьшить начальное содержание воды в смеси. Этот метод, конечно, имеет ограничение, поскольку каждый способ формования имеет свое оптимальное содержание воды. Однако желательно поддерживать настолько высокое содержание

твердых веществ в массе, насколько это возможно.

Добавление инертных материалов, не имеющих усадки — шамота, или полевого шпата — снижает процентное содержание глины в массе и тем самым уменьшает усадку.

Другим фактором является упаковка частиц компонентов в массе. Трехмерное фарфоровое изделие на самом деле представляет собой плотно упакованную систему из фракций трех размеров. Кварцевый песок и полевой шпат — крупная фракция, каолин — среднего размера, а комовая глина — мелкая фракция. Когда материалы разного размера смешиваются вместе, плотность упаковки увеличивается, тем самым уменьшая количество воды, необходимое для заполнения пор между частицами. Литьевой шликер, изготовленный из материалов с частицами надлежащего размера, имеет большую плотность, а следовательно и меньшую усадку.

Конечным результатом сушки является удаление воды из системы и развитие сухой прочности.

Наибольшая прочность сухой необожженной глины достигается в том случае, когда ион Na^+ связан с системой глина-вода. Прочность посуды, изготовленной из дефлокулированного шликера, выше, чем у необожженной посуды из обычного шликера, при прочих равных условиях. В дефлокулированной системе расположение частиц, полученное при удалении воды, представляет собой стопку карт, в которой плоские поверхности частиц находятся в тесном контакте.

!!!



Эффекты ориентации частиц

Поскольку частицы большинства глинистых минералов имеют пластинчатую форму, они ориентируются во время любой операции формования. Отдельная частица изображена на рисунке №9. Результаты формования одинаковы независимо от того, какие средства используются для приложения внешней силы. Это может быть отвод воды из отливки с помощью пористой гипсовой формы, экструзия, прессование, формовка на гончарном круге или ручная лепка. Некоторая степень ориентации частиц всегда будет иметь место и повлияет на характеристики сушки и обжига.

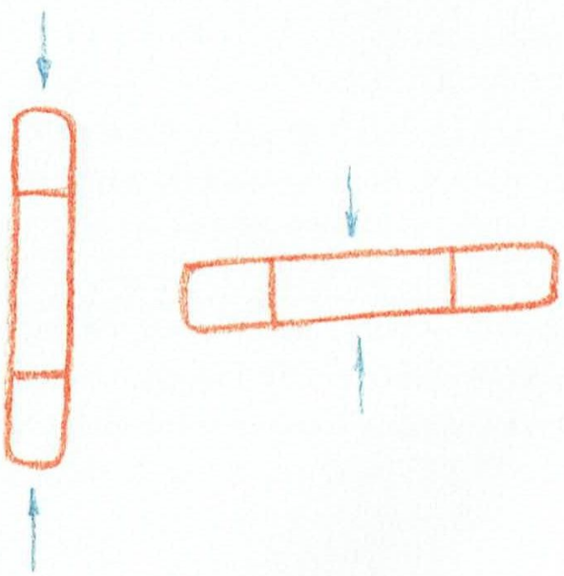


Рисунок №9

Нестабильное и стабильное положение частицы каолинита относительно приложенной силы.

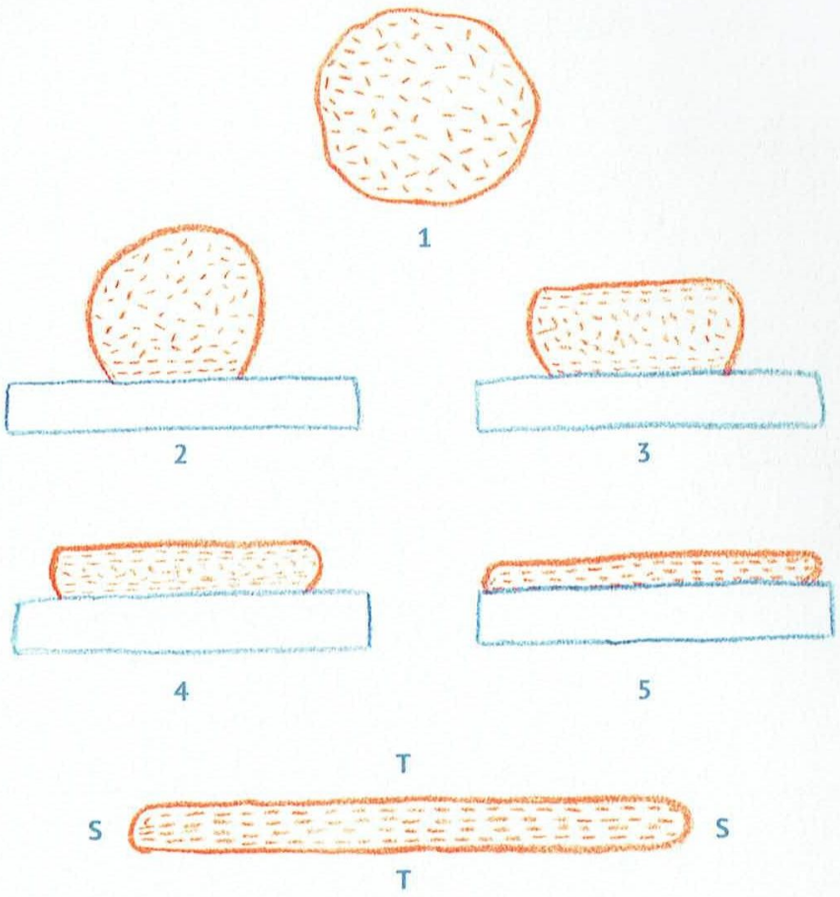


Рисунок №10

Ориентация частиц пластичной глиняной массы при раскатывании.

Неравномерная усадка, вызванная ориентацией частиц

Неравномерную усадку можно продемонстрировать, проведя следующий эксперимент. Кусок глины раскатывается скалкой, как для пирога. Затем вырезают образец для испытаний и измеряют усадку в направлениях, перпендикулярных и параллельных плоскости прокатки. Частицы глины на поверхности ориентируются так, как показано на рисунке №10.

Чем тоньше пласт, тем больше отношение усадки по толщине к усадке на поверхности. Это происходит потому, что больший процент частиц становится ориентирован. Усадка в направлении, перпендикулярном ориентации частиц, больше, потому что в этом направлении на единицу расстояния присутствует больше водяных пленок.

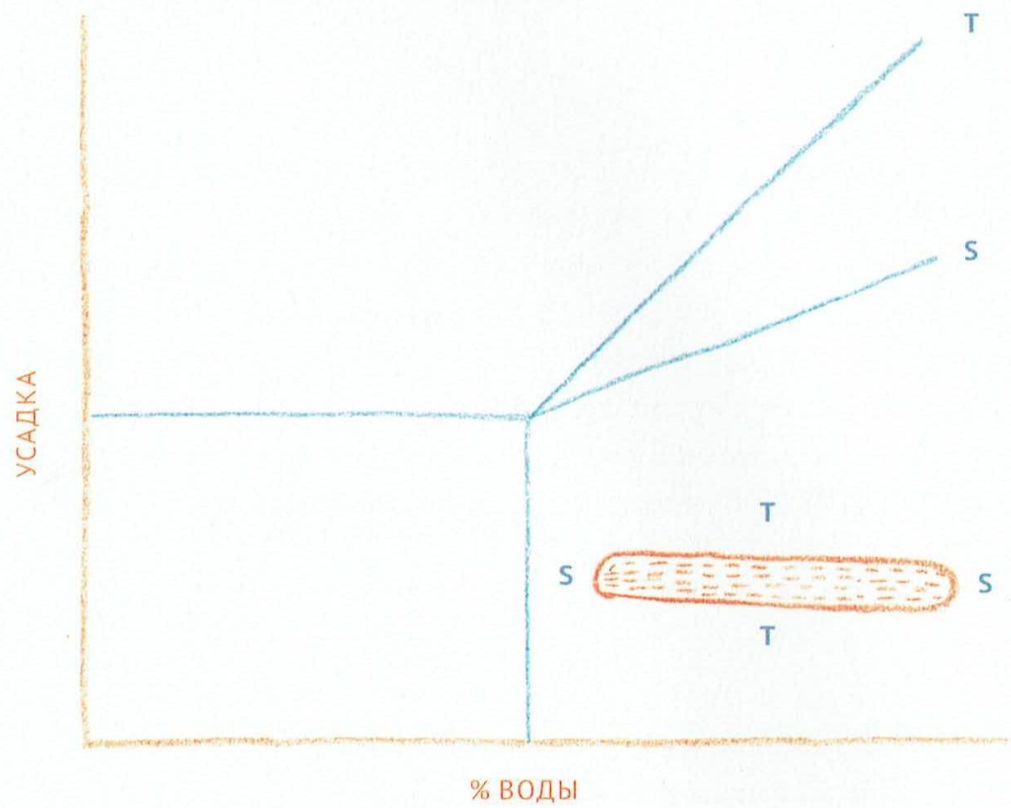


Рисунок №11

Графики усадки в направлении, параллельном (S) и перпендикулярном (T) ориентации частиц.

Если отношение толщины частицы каолинита к её диаметру составляет 10:1, можно ожидать теоретическую разницу в усадке 10:1. Но полная ориентация частиц никогда не происходит, экспериментально это соотношение приближено к 3,3:1. Тем не менее, эта разница является достаточно большой, чтобы вызвать проблемы с сушкой и обжигом.

Это различие в усадке при высыхании, вызванное ориентацией частиц, может быть представлено на кривой усадки, показанной на рисунке №11.

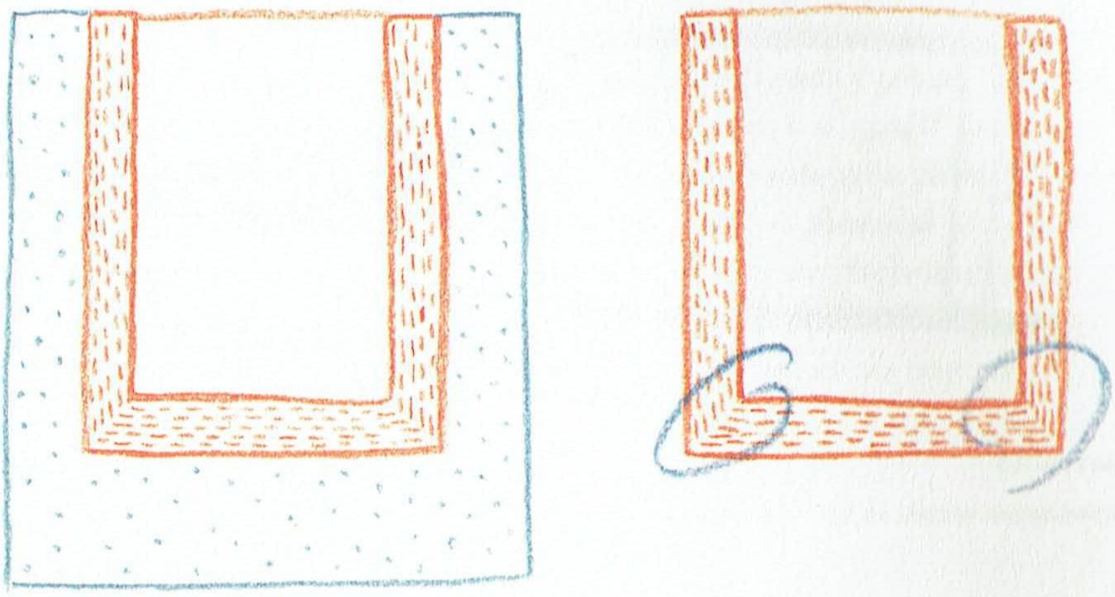


Рисунок №12

Ориентация частиц глины во время литья в гипсовые формы создает условия для возникновения трещин.

Литье шликера

Удаление воды из отливки с помощью гипсовой формы приводит к ориентации пластинок глины параллельно поверхности формы. В углу между боковой стенкой и дном изделия, как показано на рисунке №12, происходит резкое изменение направления ориентации частиц. Усадка боковой стенки и дна произойдёт под прямым углом друг к другу. Это увеличивает вероятность растрескивания детали во время сушки.

Закругленные углы изделия решают эту проблему. Тогда изменение направления ориентации частиц будет не таким резким, а возникающие напряжения распределятся по большей площади.

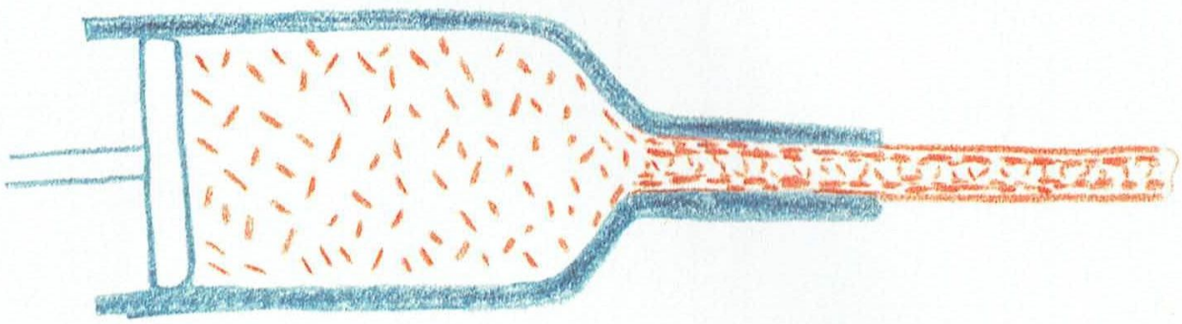


Рисунок 13

Ориентация частиц во время экструзии.

Экструзия

При экструзии глина на поверхности отстает от центра из-за трения между глиной и матрицей. Это приводит к тому, что экструдированная масса имеет высокую степень ориентации частиц параллельно поверхности, как показано на рисунке №13.

Один из результатов этого процесса — отслаивание поверхностного слоя. Поверхностный слой будет меньше сжиматься в экструдированном направлении, поэтому в нем возникнут напряжения сжатия. Любой последующий механический удар вызовет его отслоение, похожее на отскок глазури.

Ориентация частиц, вызванная формованием на гончарном круге

Несмотря на то, что силы, используемые при ручном формовании фигур на гончарном круге, невелики, частицы все равно меняют ориентацию. При «вытягивании» вертикальной стенки пальцы оказывают давление на обе ее стороны. Частицы на поверхностях становятся под-

вижными из-за воды, используемой в качестве смазки. Они выстраиваются в длину параллельно поверхности и перпендикулярно силе давления. Аналогичным образом, при формировании дна изделия, сила прикладывается в направлении сверху вниз или перпендикулярно направлению силы, которая прикладывалась к боковой стенке. Это приводит к тому, что направление ориентации частиц в нижней части находится под прямым углом к боковой стенке, что приводит к разной усадке между дном и боковыми стенками. Из-за этого в нижнем углу может появиться трещина. А еще, из-за разной ориентации частиц крышка по диаметру сжимается больше, чем верхняя кромка изделия. Это нужно помнить, чтобы обеспечить хорошую посадку крышки на бортик.



Переминание

Пластичную глину обычно готовят из водной суспензии, из которой часть воды удаляют прессованием, или отстаиванием суспензии на гипсовых плитах. При использовании любого из этих методов положение глиняных частиц начинает напоминать колоду карт. И, конечно, полученная масса остаётся неравномерно влажной.

Для перемешивания частиц и более равномерного распределения влаги по всей массе глину нужно переминать. Также при этом из массы удаляется лишняя вода и пузырьки воздуха.

Неравномерная усадка

Изделия с неравномерной усадкой при сушке так же неравномерно усаживаются при обжиге. Усадка при обжиге, как и при сушке, больше происходит в том направлении, которое перпендикулярном высохшим частицам глины. Это связано с тем, что, когда из глины удаляется химически связанная вода, каолиновая решетка разрушается в направлении, перпендикулярном поверхности пластинок, но сохраняет свою структуру в другом направлении.

Одним из специфических дефектов усадки при обжиге является появление швов на изделиях, полученных литьем. Независимо от того, насколько хорошо детали пресс-формы совмещаются, швы станут видимыми после обжига. Это произойдет, даже если после высыхания их зачистить или обрезать. Этот эффект показан на рисунке №14.

Как исправить этот дефект:

1. Слегка постучите по шву, пока он в пластичном состоянии — это нарушит ориентацию частиц в шве.

2. Обожгите бисквит до температуры чуть ниже температуры созревания и отшлифуйте шов на круге. После этого обожгите до созревания.

3. Вырежьте паз на месте шва и заполните мягкой глиной.

Не существует глины, частицы в которой были бы свободны от эффекта ориентации. Сильнее всего частицы ориентируются в массах, в которые добавлен дефлокулянт, например для отливки. Это связано с большей подвижностью частиц, а также с распределением заряда на частицах в таких составах. Чем меньше размер частиц, тем более восприимчива глина к эффектам ориентации. Крупнозернистые материалы, такие, как шамот, кварцевый песок и полевой шпат, уменьшают эти эффекты.



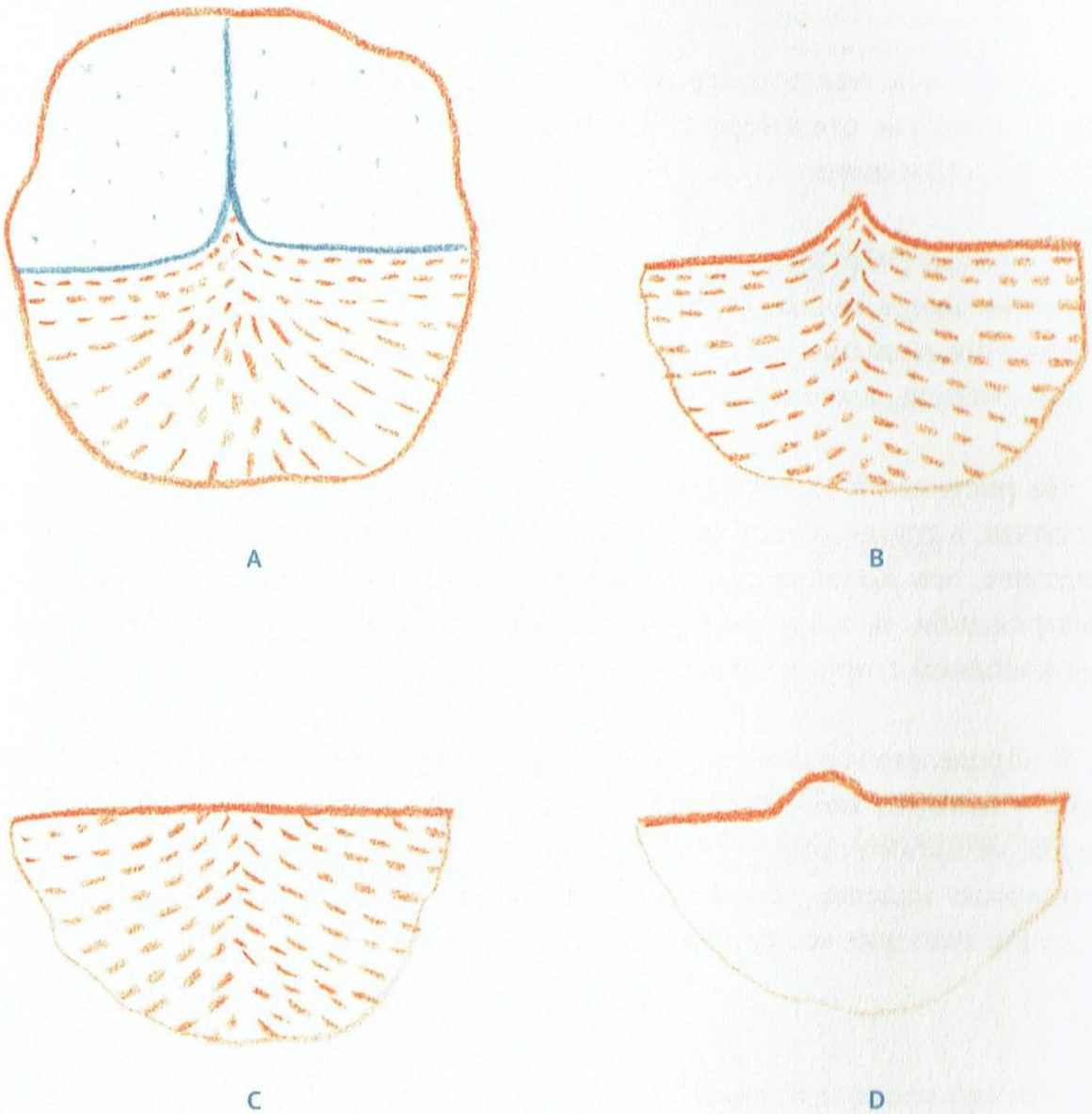


Рисунок №14

Образование видимого шва на обожженой посуде. A и B – отливка, C – шов срезан, D – шов появился после обжига.

Теория теплового удара

Прежде чем мы поговорим о термостойких массах, давайте рассмотрим факторы, связанные с поведением керамических материалов при термическом шоке.

Керамика разрушается при тепловом ударе из-за развития растягивающих напряжений, которые превышают прочность изделия. Эти напряжения вызваны различиями в термическом расширении, которое, в свою очередь, вызвано перепадом температуры в стенке изделия.

На рисунке №15А показана секция стенки, у которой одна сторона горячая, а другая холодная. Поскольку горячая поверхность расширяется сильнее, чем холодная, на холодной стороне возникают растягивающие напряжения, и, когда они начнут превышать предел прочности массы, на холодной стороне возникнет трещина.

В определении разницы температур, которую может выдержать изделие, участвуют несколько характеристик материала. Сейчас будет формула, не пугайтесь ее — она означает, что разница температур, которую выдержит изделие, зависит от нескольких параметров и коэффициентов. Их значение мы подробно рассмотрим далее.

$$\Delta T_f = \frac{KS_t(1-\mu)}{\alpha E}$$

ΔT_f — разница температур, вызывающая разрушение материала; K = теплопроводность материала; S_t = предел прочности материала; μ= Коэффициент Пуассона. α = тепловое расширение; E = модуль упругости.

Давайте рассмотрим эти физические свойства по отдельности, чтобы выяснить их роль в поведении материала при тепловом ударе.

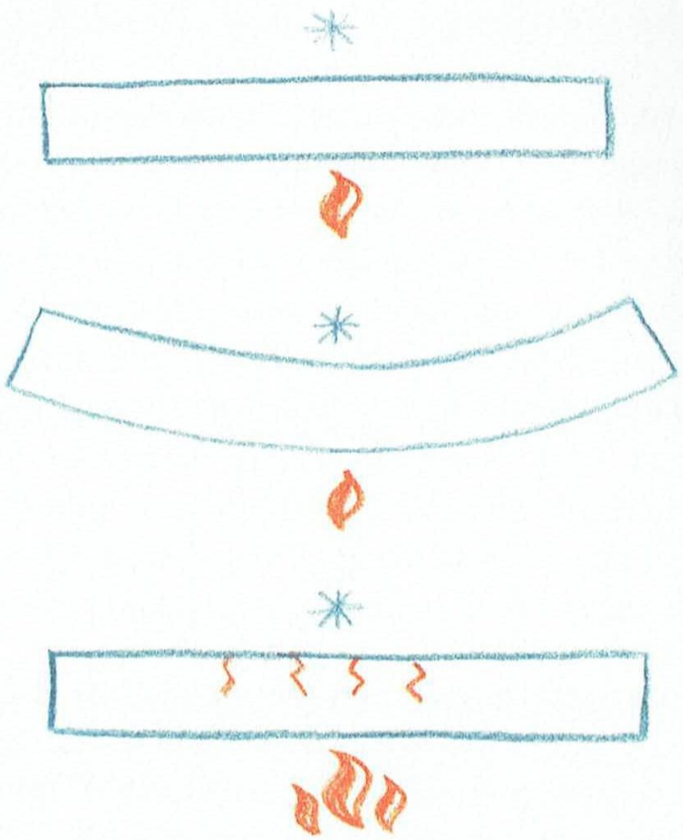


Рисунок №15

Керамическая плитка, подогретая с одной стороны. А – развитие растягивающего напряжения на холодной поверхности, В – изгиб материала с низким модулем упругости, С – развитие трещин на холодной поверхности в хрупких керамических материалах.

Предел прочности (S_t)

Несмотря на то, что прочность на разрыв является важным фактором при определении величины растягивающего напряжения, которое черепок может выдержать до появления трещины, мы мало что можем сделать для ее увеличения. Конечно, подходящий состав и правильное созревание массы увеличивают прочность, но в большинстве случаев у керамических изделий она находится в довольно узком диапазоне. Ни одна из отвечающих за прочность сил не способна противостоять огромным напряжениям, возникающим в результате теплового расширения. Как следствие, мы признаем, что прочность на растяжение является фактором, влияющим на поведение массы при тепловом ударе, хотя и не сильно значимым.

Коэффициент Пуассона (μ)

Это свойство упругости материала. Это величина отношения относительного поперечного сжатия к относительному продольному растяжению. Этот коэффициент зависит не от размеров изделия, а от природы материала, из которого изготовлен образец. Для керамических материалов коэффициент Пуассона мал. Для большинства глиняных масс он имеет значение 0,30. У стекла он немного ниже, а у кварцевого стекла он равен 0,15. Это свойство, которое мы тоже не можем контролировать.

Модуль упругости (E)

Это величина, характеризующая способность материала противостоять сжатию и растяжению без деформации. Керамические массы, будучи хрупкими, очень слабо деформируются и выдерживают высокие напряжения без деформации, а, следовательно, имеют высокий модуль упругости. Резина же легко деформируется при небольших приложенных нагрузках и имеет очень низкий модуль упругости. Если материал имеет низкий модуль упругости, он будет изгибаться при воздействии напряжения, вызванного разницей температур. На рисунке №15B изображено как охлажденная поверхность становится вогнутой, что снимает напряжение. Этот эффект используют в биметаллических пружинах датчиков температуры в термостатах. Керамические материалы с высокими модулями упругости не изгибаются, чтобы снять напряжение, а просто растрескиваются, как на рисунке №15C. Это свойство мы тоже не можем контролировать.

Теплопроводность (K)

Если бы не было разницы температур между двумя сторонами стенки изделия, не было бы никакого неравномерного расширения и не возникало бы никаких напряжений. Любой температурный показатель зависит от теплопроводности материала. Это свойство является мерой

способности материала передавать тепло через определенную толщину стенки. У металлов высокая теплопроводность, поэтому они лучше сопротивляются тепловому удару, чем керамические материалы. На рисунке №16 показана теплопроводность некоторых керамических материалов.

Массы, представляющие интерес для гончара, находятся в нижней части шкалы теплопроводности в диапазоне 1-4. На практике эти значения ещё меньше, поскольку массы после обжига становятся пористыми. Добавление оксидов алюминия и магния может немного увеличить теплопроводность материала, но общий эффект от небольших добавок не приводит к заметному улучшению. Добавка оксида бериллия исключается из-за стоимости материала и его чрезвычайной токсичности.

Теплопроводность, наряду со всеми ранее обсужденными свойствами, также не подлежит изменению методами, доступными гончару.

Тепловое Расширение (α)

Тепловое расширение мы можем менять и контролировать. Это мера изменения длины материала при его нагреве от одной температуры до другой. Обычно оно выражается коэффициентом расширения в дюймах на дюйм на градус Цельсия. Например, оксид алюминия имеет коэффициент расширения 8×10^{-6} дюймов / дюйм / градус Цельсия. Это означает, что, если однодюймовый стержень глинозёма нагреть на 1 °C, то его длина станет 1,000008". И если его нагреть до 1000°C, то длина станет 1,008".

По рисунку №15 видно, что, если материал не изменяет размеров при нагревании, не имеет значения, какова разница температур между горячей и холодной поверхностью, так как напряжение не возникнет. Кварцевое стекло с очень низким коэффициентом расширения $0,5\times10^{-6}$ практически нечувствительно к изменениям температуры.

Керамические материалы в зависимости от их минералогического и

химического состава имеют разные коэффициенты расширения. Особый интерес для гончаров представляют композиции с низким расширением в диапазоне от 0 до 3×10^{-6}. Массы с такими характеристиками устойчивы к тепловому удару. Очевидно, что они должны быть основаны на кристаллических фазах кордиерита ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$), кварцевого стекла, сподумена ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) или петалита ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$).

Небольшие изменения теплового расширения получают, добавляя в массу материал с меньшим тепловым расширением. Например, заменяя кремнезём глинозёмом. В этом случае кристаллический диоксид кремния, имеющий высокое тепловое расширение, заменяется на менее расширяющийся оксид алюминия. Полученная масса будет иметь меньшее расширение, чем изначальная. Этот тип замены является именно физическим, и результирующее расширение будет промежуточным между двумя задействованными компонентами.

Если добавка реагирует с другими компонентами массы с образованием новой фазы, имеющей другие характеристики расширения, это может привести к значительным изменениям. Примером этого типа добавления является тальк. Хорошо известно, что добавление талька к глиняным массам уменьшает тепловое расширение и приводит к образованию массы, которая намного более устойчиво к тепловому удару.

Тальк ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) реагирует с глинистой составляющей массы и образует кордиерит ($Mg_2Al_3(AlSi_5)O_{18}$), с низким расширением. Эта реакция происходит при температуре приблизительно 1350 – 1450 ° С.

Распространение трещин

Способность материала выдерживать тепловые нагрузки трудно измерить. Как только напряжение станет достаточным для возникновения трещины, распространение и расширение этой трещины зависят от физических характеристик массы. Стекло подвержено распространению трещин гораздо больше, чем кристаллы. В случае с кордиеритом путь

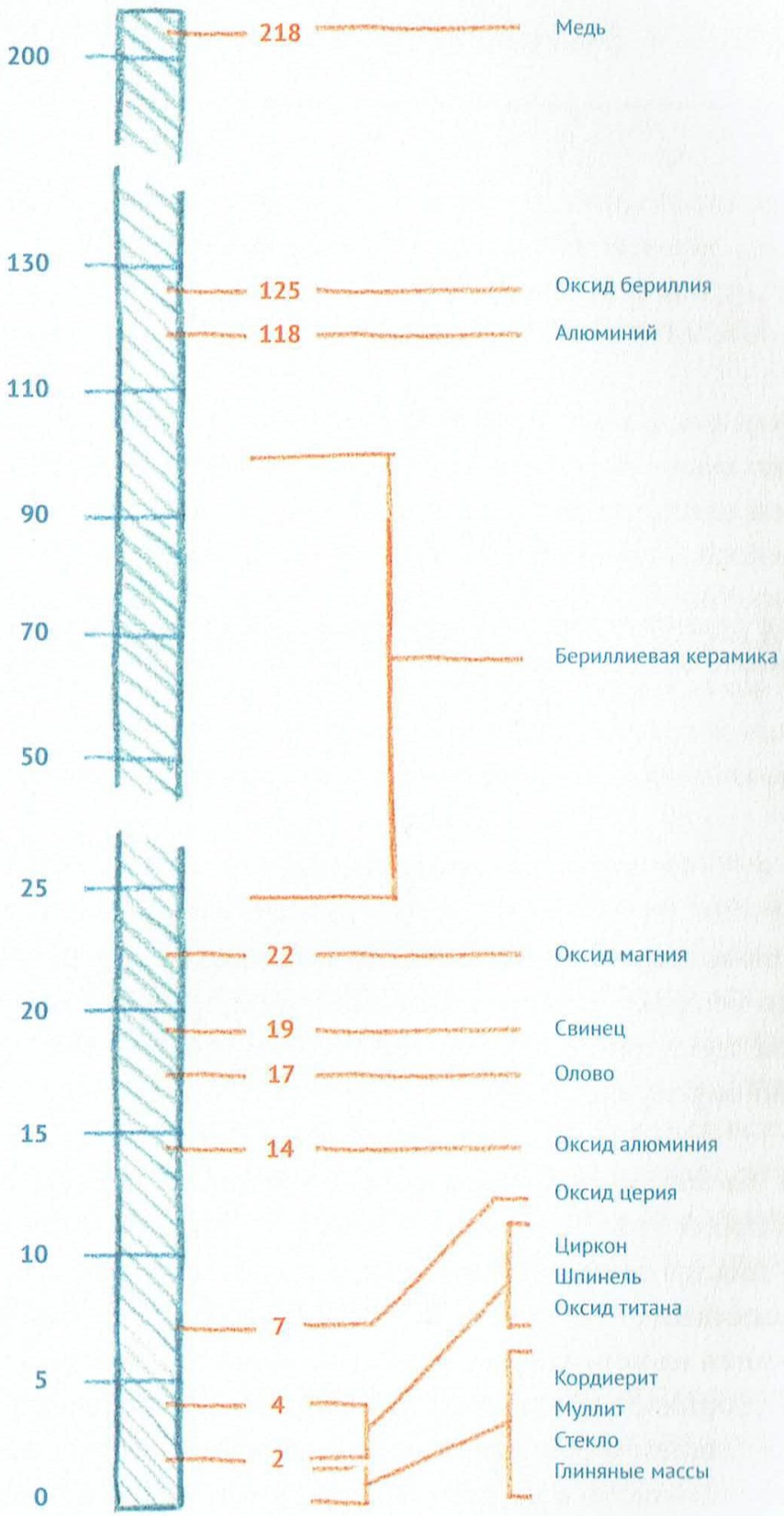


Рисунок №16 Теплопроводность некоторых материалов

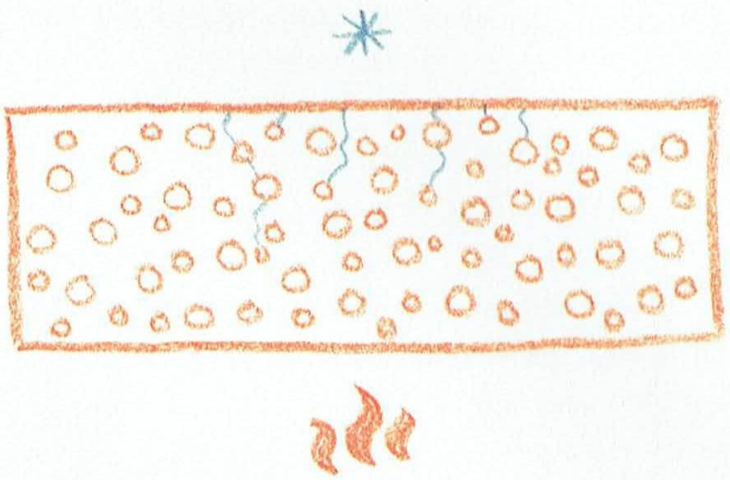


Рисунок №17

Распространение трещин в пористой массе останавливается порами. Растрескивание продолжится во время следующего цикла нагрев-охлаждение.

трещины в стеклообразной фазе иногда прерывается кристаллами. Однако гораздо большее влияние оказывает эффект пористости. В пористом черепке путь трещины прерывается воздушным пространством. Это показано на рисунке №17.

Пористый изолирующий огнеупорный кирпич выдерживает более сильный тепловой удар, чем плотные сорта. Он выдерживает большее количество циклов нагревание-охлаждение до того, как произойдет явное растрескивание. Это не значит, что они не растрескиваются. Трещина начинается на поверхности и распространяется, пока не достигнет поры. Пора прерывает трещину и снимает часть возникающего напряжения. В следующем цикле нагревания и охлаждения трещина может продолжаться дальше по всей толщине материала и, в конечном итоге, выведет его из строя. Это подтверждается тем, что пористые материалы постепенно теряют свою прочность при многократном нагреве и охлаждении.

Огнеупорные и жаропрочные массы

Преимущество керамики над большинством других типов сосудов заключается в том, что она пригодна для приготовлении пищи в духовке. Кастрюли, горшки и другие кухонные принадлежности, недорогие и долговечные, сохраняют пищу теплой в течение длительного времени.

Глиняная посуда, предназначенная для использования в духовке, должна быть сделана так, чтобы она не трескалась ни от жара горячей печи, ни от того, что ее вынули из духовки и быстро охладили до комнатной температуры. На самом деле, если при использовании проявлять разумную осторожность, большинство глиняных или керамических изделий вполне пригодны для использования в духовке. Тем не менее, некоторые из них, которые прослужили бы долгие годы при обычном приготовлении пищи, могут выйти из строя из-за теплового шока над открытым пламенем или после внезапного охлаждения в холодной воде.

Кулинарная посуда, которая использовалась в прошлом, сделана из пористой недожженной массы. Мягкая посуда такого типа имеет достаточно свободную структуру, чтобы приспособиться к быстрому расширению и сжатию от нагревания и охлаждения. Французская провинциальная кулинарная посуда, большинство мексиканских глиняных мисок и русские горшки из красной глины как раз такого типа. Такая посуда не склонна к растрескиванию от теплового шока и может использоваться даже на слабом угольном огне. Пористая посуда мягкая, легко ломается и часто бывает не гигиеничной. Так как глазури и недожженные массы редко подходят друг другу, глазурь растрескивается и позволяет проникать жидкостям из пищи внутрь посуды.

Большая часть керамики, которая глазурована подходящей глазурью, подходит для использования в духовке. Однако, если кастрюля специально предназначена для использования в духовке, следует учитывать определенные факторы, которые увеличат ее долговечность и устойчивость к тепловым нагрузкам:

1. Уменьшить количество кремнезёма в массе. Свободный кремнезём имеет высокое обратимое расширение при нагревании и является основной причиной разрушения при тепловом шоке. Он может быть причиной остаточных деформаций, возникающих во время охлаждения изделия после обжига. Такие внутренние напряжения могут не проявляться до тех пор, пока посуда не будет использована в печи.

2. Включить в состав массы полевые шпаты. Полевой шпат, действуя как флюс, поглощает свободный кремнезём в массе и включает его в стеклообразные соединения с относительно низким расширением. Тальк работает так же и часто входит в состав масс, предназначенных для использования в духовке.

3. Обжигать на высокой температуре. При более высоких температурах свободный кремнезём соединяется с другими присутствующими оксидами. При правильном составлении, массы обожжённые на Δ10 или Δ11, будут лучше, чем обожжённые на Δ8 или Δ9. Однако масса не должна иметь пористость ниже 3 или 4 процентов.

4. Компактные сферические формы более устойчивы к растрескиванию, чем плоские и вытянутые. Следует избегать форм с острыми углами. Посуда, предназначенная для использования в духовке, должна иметь равномерное поперечное сечение и не быть чрезмерно тонкой или чрезмерно толстой.

5. В массе не должно содержаться заметного количества железа, особенно при восстановительном обжиге.

6. Глазурь должна подходить массе, но не должна подвергаться чрезмерному сжатию. Одна и та же базовая глазурь должна наноситься равномерным, не толстым слоем как внутри, так и снаружи изделия.

Если соблюсти все вышеуказанные меры, может оказаться, что все любимые глазури растрескиваются на таких массах. Единственное решение — это разработка глазури с низкими характеристиками расширения. Проблема подгонки глазури обсуждается в следующем разделе.

Изготовить жаропрочную керамику не сложно, а вот посуду, которая будет использоваться на открытом огне, затруднительно. Шок от нагревания и охлаждения здесь гораздо более резкий и интенсивный, и изделия, хорошо ведущие себя в духовке, часто выходят из строя, когда их помещают прямо над горелкой. Однако эта проблема была решена.

Одним из типов масс, противостоящих практически любому тепловому шоку, является высокопрочный высокоглинозёмистый фарфор, в котором весь свободный кремнезём расплавлен или превращен в муллит. Лабораторный фарфор относится к этому типу и может использоваться непосредственно над пламенем без опасности растрескивания. Фактически, лабораторные фарфоровые изделия можно нагреть докрасна с одной стороны, и они не лопнут. Такие массы обжигают на Δ18. При такой высокой температуре кремнезём либо сплавляется в стекло, либо включается в кристаллические структуры муллита. В обожженной массе не остается свободного кремнезёма. Следовательно, её тепловое расширение чрезвычайно низкое; отсюда и высокая устойчивость к тепловым ударам. Керамические массы с высоким содержанием глинозёма, используемые для свечей зажигания, способны выдерживать миллионы циклов внезапного резкого нагрева и охлаждения.

Высокие температуры, необходимые для изготовления огнеупорных изделий из фарфора, и строгие технологии изготовления делают их недоступными в финансовом отношении для обычного студийного керамиста.

Огнеупорная посуда успешно изготавливается из масс с высоким содержанием лития. У него низкий коэффициент расширения, что делает его полезным для контроля сопротивления тепловому шоку. Лучше всего использовать петалит ($LiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$) — природный литиевый флюс. В большинстве формул таких масс содержится от 30 до 50 процентов петалита. Остальное заполняется комовой глиной, каолином или высокотемпературными массами; на самом деле, если избегать сильно силицированных глин, вид используемой глины мало влияет на устойчивость к тепловому шоку. Небольшое количество вспомогательного флюса используют в качестве катализатора. Ниже приведен рецепт типичной петалитовой массы, устойчивой к тепловому шоку:

Петалит	45
Полевой шпат	5
Комовая глина	35
Высокотемпературная глина	10

Для достижения наилучших результатов такая масса должна быть обожжена по крайней мере на Δ11. Высокая температура обжига гарантирует, что весь свободный кремнезём будет объединен с петалитом и образует соединения лития с меньшим тепловым расширением.

Массы, содержащие около 50 процентов глины, не будут очень пластичными. Для улучшения пластичности и работы с массой на круге добавляют бентонит, а литье и так не представляет трудностей. Большинство глазурей на таких массах будут растрескиваться. Поэтому используют тонко нанесенные ангобные глазури и петалитовые, или сподуменовые, глазури с высоким содержанием лития.

Чтобы проверить массу на устойчивость к огню, делается маленькая плоская тарелка диаметром около пятнадцати сантиметров и ободком высотой в два сантиметра. Тарелку наполняют водой, ставят на электрическую плиту и нагревают до тех пор, пока вода не испарится. Продолжают нагрев ещё пять минут и погружают в холодную воду. Если она выживает несколько таких циклов, то такую массу можно считать огнеупорной.





Обжиг

Что происходит в печи, всё по полочкам. А уж как обжигать и когда открывать — решай сам.

Глина во время обжига сильно меняется. Обожженный черепок как химически, так и физически отличается от необработанной глины. Первое изменение, которое вызывает обжиг глины — она окончательно высыхает. Высыхание должно происходить медленно, в противном случае образование пара внутри изделия может разорвать его. Независимо от того, насколько сухим может казаться глиняный предмет, когда его помещают в печь, из него должно будет испариться значительное количество воды.

В больших печах, заполненных тяжелыми глиняными изделиями, кирпичом или плиткой, из печи вытекает много воды, и иногда в верх-

ней части печи предусмотрены вентиляционные отверстия для выпуска водяного пара. В небольших печах выходящая влага тоже присутствует, хотя и может быть незаметной. Опасность разрыва изделия из-за образования пара внутри значительно возрастает из-за широких поперечных сечений или толстых стенок, и такие объекты обжигают с большой осторожностью.

Следующее изменение происходит при температуре около 350 °C — это отделение химически связанной воды. Химически связанную воду не надо путать с водой, заполняющей поры глины и придающей ей пластичность — она испаряется во время сушки. Химически связанная вода — часть молекулярной структуры глины, она не подвержена воздействию температур ниже 350 °C. Из химической формулы глины следует, что на каждую молекулу диоксида кремния и каждую молекулу оксида алюминия приходится две молекулы воды. В процентном выражении это означает, что высушенная глина содержит около 14 процентов воды. Когда химически связанная вода покидает глину, необходимо дать ей достаточно времени, чтобы предотвратить разрушение изделия внезапным выделением пара.

На температуре около 500 °C глина полностью обезвожена, потеряла пластичность и больше не размягчается в воде. Хотя такая глина и может быть очень рыхлой, ее нельзя утилизировать и использовать повторно. Произошло необратимое химическое преобразование. Обезвоживание не сопровождается какой-либо усадкой. Если открыть печь примерно на 500 °C, можно заметить, что посуда стала даже более хрупкой, чем до помещения в печь, а её размеры не изменились.

Окисление

Другим важным изменением, которое происходит в глине на ранних стадиях обжига, является окисление или разложение всех тех компонентов глины, которые ещё не находятся в оксидной форме. Это органические вещества, углерод, неорганические карбонаты или сульфаты. Окисление всех этих соединений обычно не завершается до тех пор, пока

температура не достигнет 900 °.

Все глины содержат достаточное количество углерода, который окисляется и выгорает в процессе обжига. Процесс окисления требует, чтобы кислород присутствовал в печи в достаточном количестве. Обычно окисление протекает без затруднений. Однако, если обжиг ведется слишком быстро или в печи недостаточно воздуха из-за неправильной регулировки, в посуде может остаться некоторое количество углерода. Это вызывает почернение или, в случае больших глиняных изделий, почернение и вздутие. То же самое может произойти, когда посуда плотно уложена в печи, окисление происходит не полностью, и она изменяет цвет или просто чернеет.

Глина может содержать немного карбоната кальция или сульфатов. Во время обжига достигается точка диссоциации этих соединений, и углерод или сера удаляются. Эти примеси обычно присутствуют в таких небольших количествах, что их окисление не вызывает проблем.

Полиморфизм

Полиморфные формы — это различные кристаллические модификации одного и того же химического вещества. Термином "полиморфизм" описываются общие соотношения между различными формами одного и того же вещества независимо от того, сколько таких форм рассматривается. Многие вещества могут существовать в более чем одной кристаллографической форме. У двуокиси циркония ZrO_2 при комнатной температуре стабильна моноклинная форма, но при температурах выше 1000 °C происходит переход в тетрагональную форму. Этот переход сопровождается резким значительным изменением объема и разрушением керамики, изготовленной из чистой двуокиси циркония. Несмотря на то, что термодинамически стабильной формой окиси алюминия при всех температурах является α-Al_2O_3, при некоторых условиях может также образовываться кубическая форма — γ-Al_2O_3. В полиморфных формах могут существовать и многие другие керамические материалы: C, BN, SiO_2, TiO_2, ZnS, FeS_2, $CaTiO_3$, Al_2SiO_5 и другие. Особенно

много полиморфных форм среди керамических материалов имеет кремнезём.

Кварцевые инверсии

Все глины содержат значительное количество кварца. Кварц может быть связан с глиной в природе как вспомогательный минерал, или это может быть кварц, который был добавлен в глину в виде кварцевого песка. Кристаллический кремний имеет множество различных форм, в зависимости от температуры. Когда температура повышается, кристаллы кварца перестраиваются, и эти перестановки сопровождаются небольшими изменениями в объеме.

Таким образом, когда достигается температура 573 °C, кристаллы кварца претерпевают изменения, известные как переход от α- к β-кварцу.

Эта перестройка сопровождается небольшим (± 2%) увеличением объема, которое является обратимым; то есть при охлаждении кварц возвращается обратно к α-форме и восстанавливает свою первоначальную кристаллическую структуру и размер. Это изменение объема в кварцевой части глиняной массы должно выполняться медленно, чтобы избежать повреждения посуды. Если одна часть объекта в печи нагревается быстрее, чем другая, неравномерное расширение может привести к его растрескиванию. Также необходимо соблюдать осторожность при охлаждении, чтобы сокращение объема, которое происходит при 573 °C, можно было безопасно преодолеть. Большой процент посуды, которая выходит из печи с трещинами, повреждает либо слишком быстрое нагревание, либо слишком быстрое охлаждение на этой критической температуре.

Превращение в стекло

По мере того, как температура обжига возрастает, в глине происходит

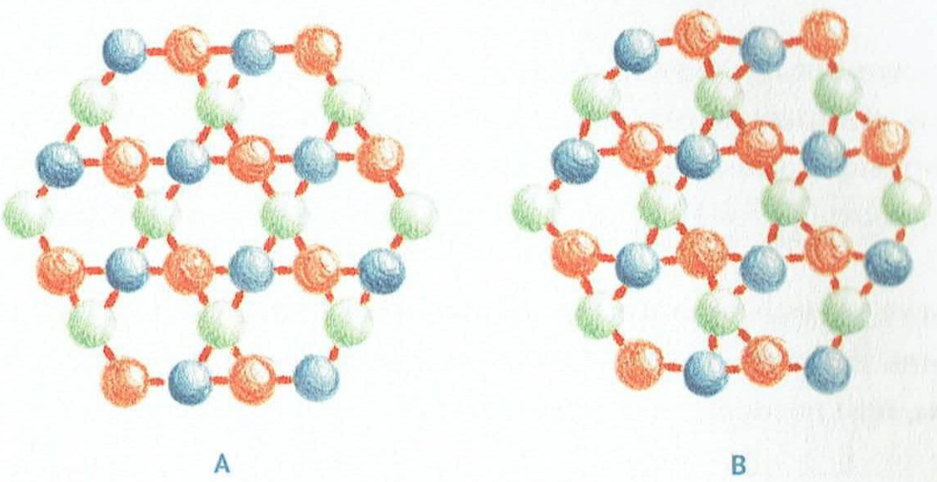


Рисунок №18

Схематическое представление α- (A) и β-кварца (B).

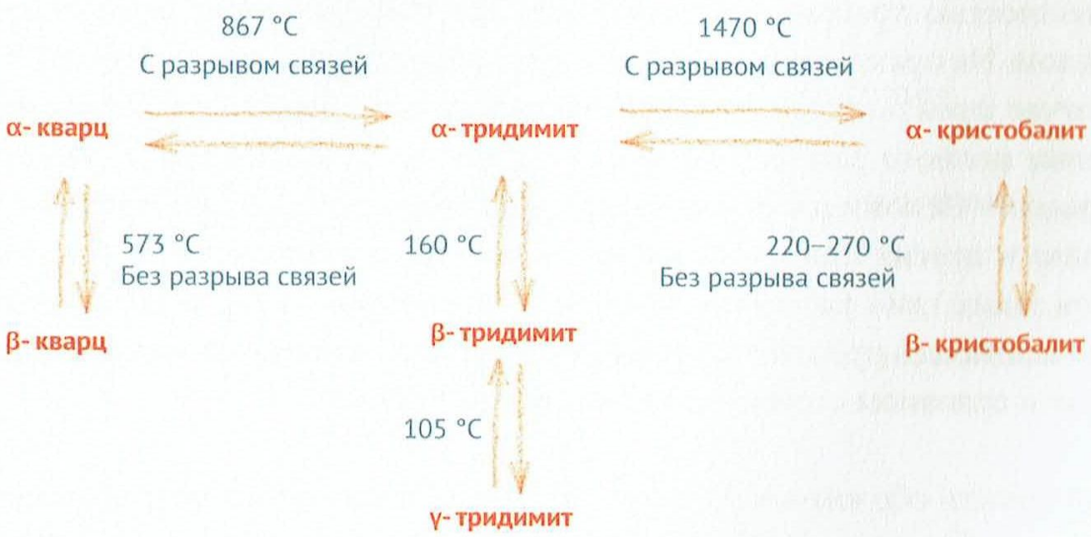


Рисунок №19

Полиформные формы кремнезёма

ещё один ряд изменений, которые называются остекловыванием, или витрификацией.

Витрификация придает обожженной глине характерные свойства — твердость, долговечность и плотность. Она сопровождается усадкой в глине. Витрификация происходит постепенно, и чем выше температура обжига, вплоть до точки плавления, тем тверже станет глиняная масса.

Одна и та же глина может быть либо очень мягкой и похожей на мел, либо очень плотной, твердой и непроницаемой, в зависимости от температуры, при которой ее обжигают.

Частично отвердевание происходит из-за плавления некоторых компонентов глины, в частности оксида железа, который считается примесью. Каждое вещество плавится при своей определенной температуре, и глина, как правило, представляет собой довольно сложную смесь многочисленных оксидов, которая постепенно сплавляется. По мере повышения температуры печи более легкоплавкие примеси глины образуют маленькие капельки. Эти жидкие капли расплава впитываются в окружающие области, связывая частицы вместе, как клей, и действуют как флюс, способствуя дальнейшему расплавлению. Если продолжать обжиг, глина полностью превратится в жидкость, которая при охлаждении станет стеклом. На практике, конечно, мы останавливаемся гораздо раньше, но в случае производства фарфора, например, мы сильно приближаемся к точке полного расплавления, и сходство между фарфором и стеклом очевидно. Некоторые обычные красные глины, с высоким процентом железа и других примесей, плавятся на низких температурах. Способность таких глин расплавляться при температурах от Δ8 до Δ11 конуса использовалась при изготовлении ангобов или шликерных глазурей, которые в основном состоят из легкоплавкой глины.

Прочность обожженной глины обусловлена не только витрификацией, но и образованием новых кристаллов в глиняной массе, особенно ростом кристаллов муллита. Муллит — силикат алюминия, имеет длинные игольчатые кристаллы. Кристаллы муллита растут на высоких температурах и проникают в стекловидную фазу глины, придавая ей целостность и прочность.

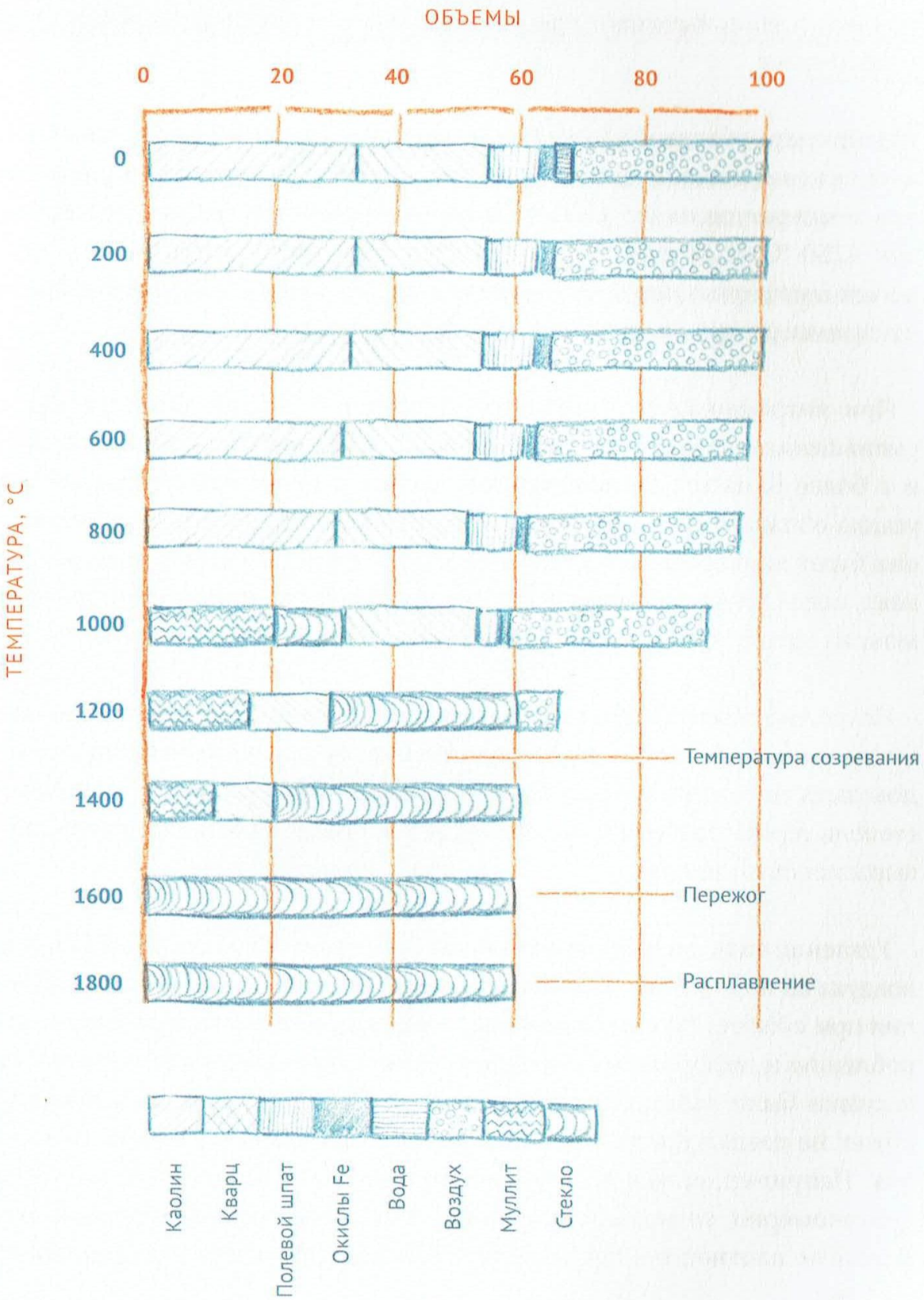


Рисунок №20

Пример объёмного изменения состава в каменной массе при нагреве

Глины остекловываются при различных температурах, в зависимости от их состава.

Например, обычная красная глина с высоким содержанием железа и других минеральных примесей может достигать твердости и плотности при температуре около 1000 °С и расплавляться до жидкого состояния при 1250 °С. С другой стороны, чистая каолиновая масса может оставаться достаточно пористой после обжига на 1250 °С и не расплавится, пока температура не превысит 1800 °С.

При витрификации происходит дальнейшая усадка. Она связана с уменьшением размера частиц по мере их приближения к расплавлению и с более близким расположением частиц в структуре стекла. Общая усадка обожженного куска глины может достигать десяти процентов, и она будет варьироваться в зависимости от степени витрификации. Однако, когда глина начинает таять, она проходит стадию кипения и в этот момент может набухать или увеличиваться в размерах, как пирог.

Искусство обжига глины заключается в том, чтобы витрифицировать массу настолько, чтобы она соответствовала поставленным целям, но не доводить до точки плавления или деформации формы изделия. Нужная степень термообработки, включающая как время, так и температуру, называется созреванием.

Удаление воды, перекристаллизация с образованием стекла и удаление воздуха из пор — одни из главных причин дополнительной усадки изделия при обжиге. Возникающие при этом напряжения не приведут к короблению и деформации, если предшествующие операции формования и сушки были выполнены технологически правильно, а последующий обжиг не создал дополнительных причин для изменения формы изделия. Например, если при формовании изделия прессованием, давление неравномерно, то места, оказавшиеся под меньшим давлением, имеют меньшую плотность и при обжиге усаживаются сильнее, что покоробит изделие.

Даже при вполне удовлетворительном проведении предшествующих обжигу операций может произойти деформация, если допустить значи-

тельный перепад температур по высоте или ширине обжигаемого изделия.

Кроме указанных выше, причиной деформации при обжиге бывает неравномерное смешивание массы, в этом случае возможно скопление слишком большого количество жидкой фазы в отдельных местах.

Таким образом, хорошо обожженный кусок глины твёрд, прочен на сжатие, плотен и непроницаем для жидкостей, стоек к истиранию, химически инертен и нерастворим.



Что происходит при обжиге:

Возьмём для примера типичную беложгущуюся массу состоящую из 40% глины, 30% кварца и 30% полевого шпата. Результаты исследования реакций, происходящих в системах кварц–каолин–полевой шпат при нагревании до 1000 – 1400 °С показаны на рисунке №21. Кривые демонстрируют основные минералогические изменения, происходящие при нагревании, а также изменения пористости такой смеси.

50 – 250 °С.[1]

В этом температурном интервале сушка завершается удалением остатков «свободной воды» с поверхности частиц. Никаких существенных изменений размеров не происходит. Слишком быстрый нагрев в этом диапазоне — самая распространенная причина появления трещин. Посуда может даже взорваться, если вода не успеет выйти через поры.

450 – 600 °С.

Из массы удаляется химически связанная вода. Каолин превращается в метакаолин с небольшой усадкой и увеличением пористости. Разрыв, показанный для каолинита, кварца и полевого шпата на рисунке №21, показывает изменение процентного содержания этих трех компонентов из-за потери воды из каолинита.

[1] При охлаждении или повторном нагреве витрифицированных масс до температуры 200 – 250 °С может произойти внезапное изменение объема изделия из-за инверсии кристобалита, который формируется на высоких температурах от 1200 °С. В этом случае следует соблюдать меры предосторожности при охлаждении печи. В целом, образование кристобалита хорошо влиет на характеристики изделия, однако резкое изменение объема в этом диапазоне температур может его разрушить. Чем быстрее обжиг, тем меньше образуется кристобалита. Ещё он почти не образуется в стекловидных массах где полевой шпат растворяет мелкие зерна кварца.

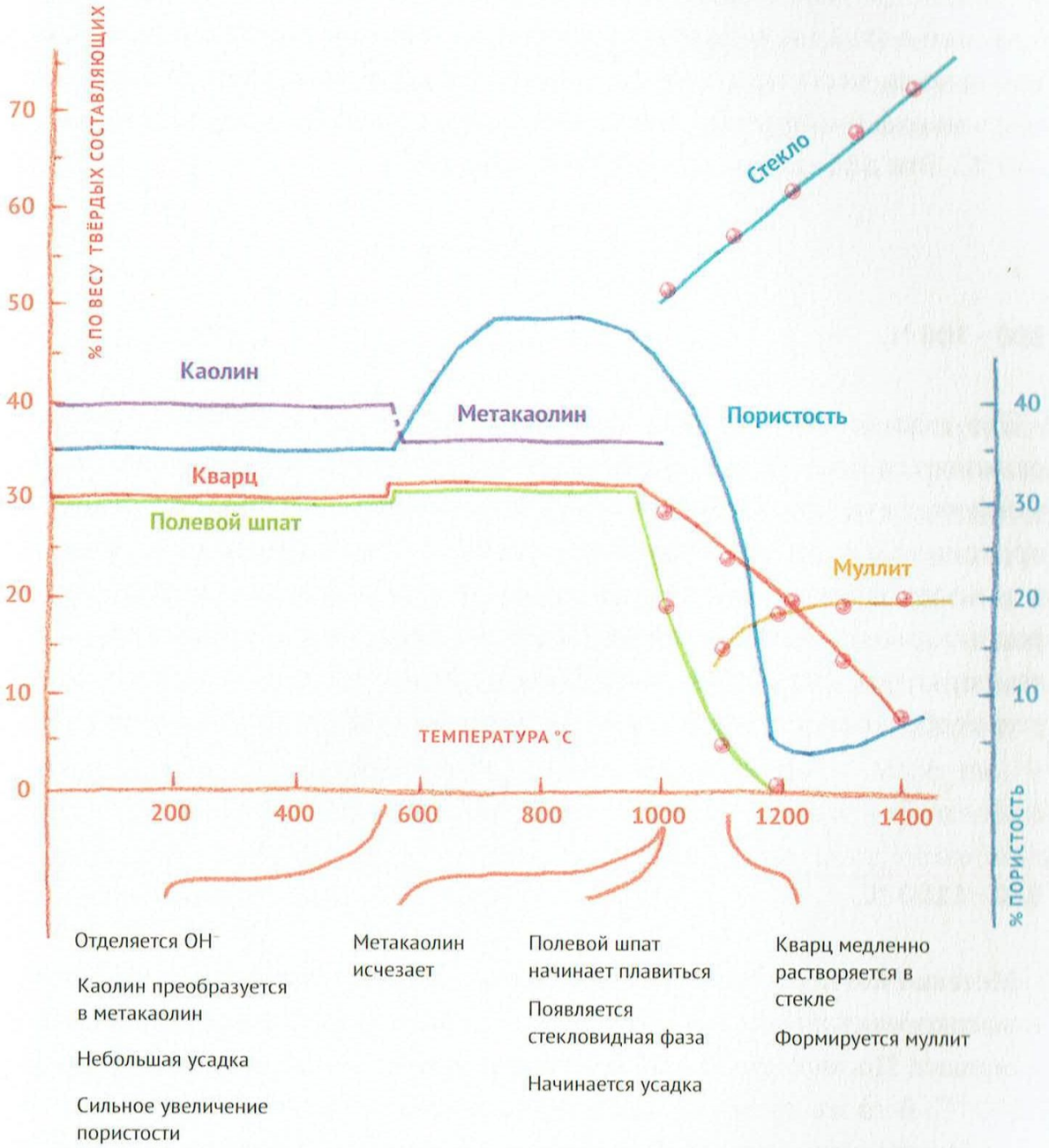


Рисунок №21

Минералогические изменения в типичной беложгущейся массе, состоящай из 40% глины, 30% кварца и 30% полевого шпата.

573 °C.

Кварц преобразуется в высокотемпературную форму. Хотя кривая расширения для чистого кварца указывает на внезапное значительное расширение в этой точке, оно не слишком заметно в беложгущихся массах. Это потому, что кварц в них мелкозернистый и составляет только одну треть массы. Расширение происходит одновременно с усадкой при 450 – 600 °C. Эти эффекты компенсируют друг друга.

300 – 700 °C.

Это период окисления, в течение которого органические примеси окисляются и выгорают. Важно, чтобы в течение этого периода в атмосфере печи присутствовал избыток кислорода и чтобы эти реакции проходили достаточно длительное время. Восстановительные процессы в течение этого периода могут привести к образованию в массе углеродных частиц, которые очень медленно окисляются даже на высоких температурах. Если такие частицы останутся в массе к моменту начала стеклообразования, запертые в стекле газы раздуют массу изнутри.

980 – 1100 °C.

Метакаолин превращается в шпинель с выбросом тонкоизмельченного и высокореактивного SiO_2. При 1050 °C шпинель начинает превращаться в муллит. Происходит очень быстрое развитие игл муллита при 1100 – 1200 °C. В то же время полевой шпат начинает плавиться и его количество быстро уменьшается. Это связано с переходом в стеклообразной состояние. Стекло начинает растворять в себе мелкодисперсный диоксид кремния, выбрасываемый из каолина в процессе образования муллита, и некоторые мелкие зёрна кварца из первоначального состава массы.

1200 °C.

Полевой шпат растаял и больше не обнаруживается рентгеновскими методами. Остеклование продолжает увеличиваться. Пористость быстро уменьшается и достигает минимума при этой температуре. Этот минимум составляет примерно 4 – 5% в беложгущихся массах. Это связано с образованием закрытых пор, которые нельзя устранить обычными методами обжига.

1100 – 1250 °C.

Весь присутствующий кварц превращается в кристобалит. Кварц исчезает, и кристобалит появляется в количествах, определяемых рентгеновскими методами при 1250 °C в каолинах и 1200 °C для комовых глин. Это справедливо для масс, которые содержат менее 20% полевого шпата или более 60% полевого шпата. Это может быть объяснено тем фактом, что во время превращения кварца в кристобалит новообразованный кристобалит обладает высокой реакционной способностью. При наличии достаточного количества стекла этот кристобалит может быть растворён, что предотвращает накопление обнаруживаемых количеств. Известно, что присутствие флюсов способствует превращению кварца в кристобалит. В результате кристобалит присутствует в большинстве масс, обжигаемых при температуре выше 1250 °C.

Выше 1200 °C.

Выше этой температуры муллит почти не образуется, хотя кристаллы муллита могут расти ещё немного. Пористость увеличивается из-за вздутия или расширения газов, присутствующих в закрытых порах.

Что влияет на созревание массы

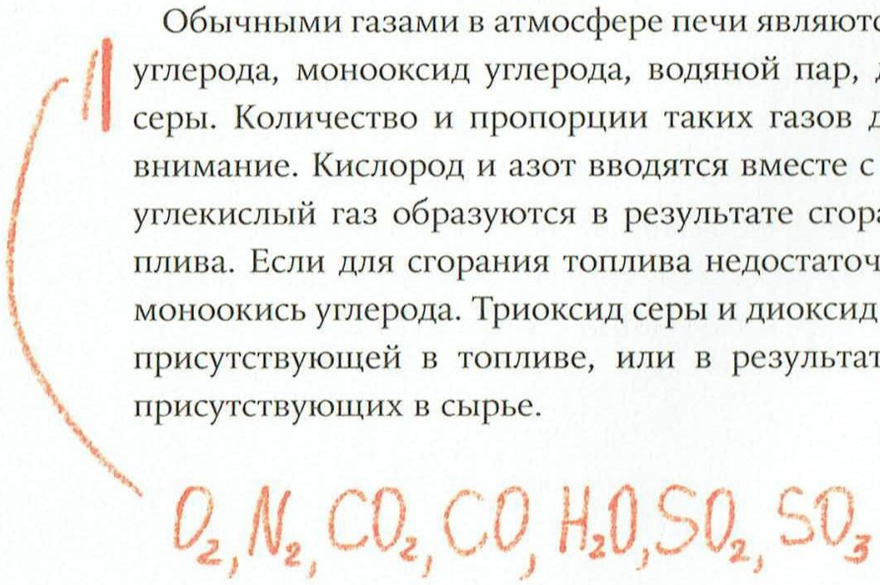
Примеси

Предыдущее обсуждение реакций, происходящих в беложгущихся массах, предполагало очень чистые исходные материалы. Присутствие примесей всегда способствует образованию стекла и понижает температуру созревания. Большинство глин содержат примеси, а так называемые природные глины или каменные массы содержат достаточно примесей для обеспечения подходящей температуры созревания и пористости без добавления других материалов. Некоторые глины содержат оксиды железа, кальция, никеля и другие вспомогательные минералы, которые приводят к образованию стекла. Во многих случаях в массу добавляют вспомогательные флюсы: карбонат кальция, тальк или соединения бора.

Атмосфера печи

Среда, воздействию которой подвергается керамический материал во время обжига — это атмосфера в печи. Характер и температура газов в печи влияют на физические и химические изменения, происходящие внутри и на поверхности посуды.

Обычными газами в атмосфере печи являются кислород, азот, диоксид углерода, монооксид углерода, водяной пар, диоксид серы и триоксид серы. Количество и пропорции таких газов должны быть приняты во внимание. Кислород и азот вводятся вместе с воздухом. Водяной пар и углекислый газ образуются в результате сгорания углеводородного топлива. Если для сгорания топлива недостаточно кислорода, образуется моноокись углерода. Триоксид серы и диоксид серы образуются из серы, присутствующей в топливе, или в результате разложения примесей, присутствующих в сырье.



Ниже приведены некоторые контролируемые атмосферой реакции, происходящие в печи, представляющие интерес для гончара.

1. $C + O_2 \rightarrow CO_2$

Это реакция, связанная со сжиганием органических веществ, присутствующих в сырье. Она начинается при 350 °C, но идет медленно, пока температура не достигнет 600 °C.

2. $4FeO + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$

Избыток кислорода поддерживает оксид железа в состоянии Fe_2O_3. Это вещество называется красным оксидом железа, но цвет его варьируется от оранжевого до фиолетового в зависимости от температуры до которой он обожжен. Чем ниже температура, тем светлее оттенок. Эта форма оксида железа придает кремовый цвет беложгущимся массам и красный цвет строительному кирпичу. Fe_2O_3 довольно тугоплавкий и химически инертный. Поэтому он часто остается в финальном изделии в неизмененном состоянии.

3. $Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2FeO + CO_2$

Восстановление красного оксида железа до черного оксида железа будет происходить, если в атмосфере печи присутствует монооксись углерода. Она образуется при нехватке кислорода для полного сгорания топлива. FeO работает как мощный флюс. Он образует стекло в контакте с кремнезёмистыми материалами при температуре ниже 1100 °C. Эти стекла обычно имеют зеленый или черный цвет и очень низкую вязкость.

Контроль цвета

Цвет многих масс и глазурей, в которых переходные металлы используются в качестве окрашивающих ионов, зависит от точного контроля атмосферы. Ионы меди, никеля, железа, ванадия и хрома, изменяют цвет силикатных расплавов при изменении валентности. Например, Cu^{+} красный, а Cu^{+2} зеленый.

Водяной пар — продукт сгорания углеводородного топлива и поэтому присутствует в атмосфере печи. Он, по-видимому, действует как катализатор реакций, происходящих в массе, и может снижать вязкость расплава. Между изделиями, обожженными в электрической и газовой печах наблюдаются очень заметные различия даже при одинаковых графиках обжига.

Время

Реакции, происходящие в керамических массах, требуют времени. Размягчение пирометрических конусов зависит от скорости, с которой они нагреваются, поэтому эти скорости указаны в их спецификации. Десятикратное увеличение времени обжига позволяет понизить температуру созревания массы на 23 ° С.

Быстрый обжиг керамических масс представляет большой интерес из-за очевидных экономических преимуществ. Современные печи не ограничивают скорость нагрева или охлаждения изделия и только сама посуда диктует график обжига.

Всякий раз, когда происходит резкое изменение положения частиц в керамической массе, она может деформироваться или треснуть. Чтобы этого не происходило, обжиг замедляют. Для протекания реакций окисления и разложения тоже должно быть выделено достаточно времени. И третье временное ограничение возникает, когда мы хотим достичь в конечном изделии определенных кристаллических фаз.

Эти временные требования могут быть сведены к минимуму благодаря правильной проектировке режима обжига. Ниже приведены некоторые шаги, которые позволят ускорить обжиг.

1. Минимизируйте содержание комовой глины в соответствии с требованиями используемого метода формования. Это уменьшит время, необходимое для окисления органического вещества. Поскольку комовая глина также является самым мелкозернистым материалом в массе, ее меньшее количество также увеличит пористость массы и уменьшит усадку при обжиге.

2. Добавьте инертные ингредиенты, например, шамот. Это «открывает» массу, позволяя легче выходить газам во время окисления. Такие добавки также уменьшают усадку при обжиге. Плитка, состоящая из инертного зерна волластонита, связанного с минимальным количеством глины, может обжигаться за несколько минут.

3. Уменьшите поперечное сечение изделия. Тонкостенное изделие может быть обожжено намного быстрее, чем изделие с толстой стенкой. Тонкая стенка легче позволяет выходить газам, образующимся внутри изделия, обеспечивает диффузию кислорода внутрь и образует более низкий температурный градиент. Тонкостенное изделие выдержит более сильный тепловой удар, связанный с быстрым нагревом и охлаждением.

Быстрый обжиг формирует жидкую стекловидную фазу, так как кремнезём не успевает раствориться и загустить ее. Это также приводит к образованию большего количества закрытых пор, так как для выхода захваченных газов не предусмотрено время. Муллит так же не успевает развиться. Несколько исследований показали, что быстро обожженные массы обладают подходящими для бытового использования свойствами, при условии, что масса может выдерживать физические нагрузки, возникающие в результате операции быстрого обжига.

Дефекты при обжиге

Существует множество таких дефектов, но у каждого есть свои особенности, делающие возможным их анализ и исправление.

Дефекты из-за недожога

Среди этих дефектов наиболее распространенными являются несоответствие размеров, высокая пористость и неприятный цвет, указывающие на недостаточное развитие стекловидной фазы. Если недожечь глазурь, то она может стать матовой, покрытие станет неравномерным, а в крайних случаях она может расплавиться не полностью.

Очевидная корректирующая мера — повысить температуру или увеличить время обжига. Если такие дефекты возникают только в части печи, значит тепло в камере распространяется неравномерно. Для того, чтобы определить распределение температуры, можно разместить на разных полках печи пирометрические конусы.

Дефекты из-за пережога

Если изделие обжечь на слишком высокую температуру, оно уменьшится в размерах, деформируется а цвет изменится. Пережог глазури приводит к потере цвета, потере глянцевости, частичному или полному стеканию с изделия. Опять же, очевидный способ это предотвратить — снизить температуру, сократить график обжига и обеспечить равномерное распределение температуры внутри печи.

Дефекты, вызванные атмосферой печи

Наиболее распространенные дефекты, вызванные атмосферой в печи, это почернение сердцевины и вздутие. Они тесно связаны. Важно, чтобы в атмосфере печи присутствовал избыток кислорода в диапазоне температур 350-700 °C. Это необходимо для окисления и удаления любых углеродистых материалов, присутствующих в массе. Хотя окисление начинается при 350 °C, оно происходит достаточно медленно до достижения 600 °C. Если окисление не завершится к тому времени, когда начнется образование стекла, образующиеся газы останутся запертыми в стекле, и масса вздуется.

Если в атмосфере печи недостаточно кислорода, а масса содержит оксид железа, то добавляется ещё один нежелательный фактор, усугубляющий проблему. Присутствующий углерод в условиях недостатка кислорода может образовывать угарный газ — CO. Этот газ превратит Fe_2O_3 в FeO, — мощный флюс, который реагирует с его кремнезёмистым окружением и витрифицируется ниже 1100 °C. Это приводит к образованию «черной сердцевины». Когда это происходит, становится очень трудно выжечь остатки органических веществ. Они заключены в оболочку из черного стекла, которое препятствует диффузии кислорода внутрь изделия. А любое происходящее окисление внутри оболочки приводит к образованию газа, который не может покинуть массу и распирает её изнутри.

Избыточное содержание кислорода и медленный обжиг в диапазоне 350-700 °C устраняют эту проблему. Если всё же требуется восстановительная среда, её следует создавать после прохождения этого диапазона.

Растрескивание из-за быстрого удаления воды

Наиболее распространенным дефектом этого типа являются тонкие трещины. Если «свободная» вода удаляется слишком быстро, это может привести к растрескиванию массы, или, в крайних случаях, взрыву изделия. Если водяной пар не может выйти наружу, создаваемое изнутри дав-

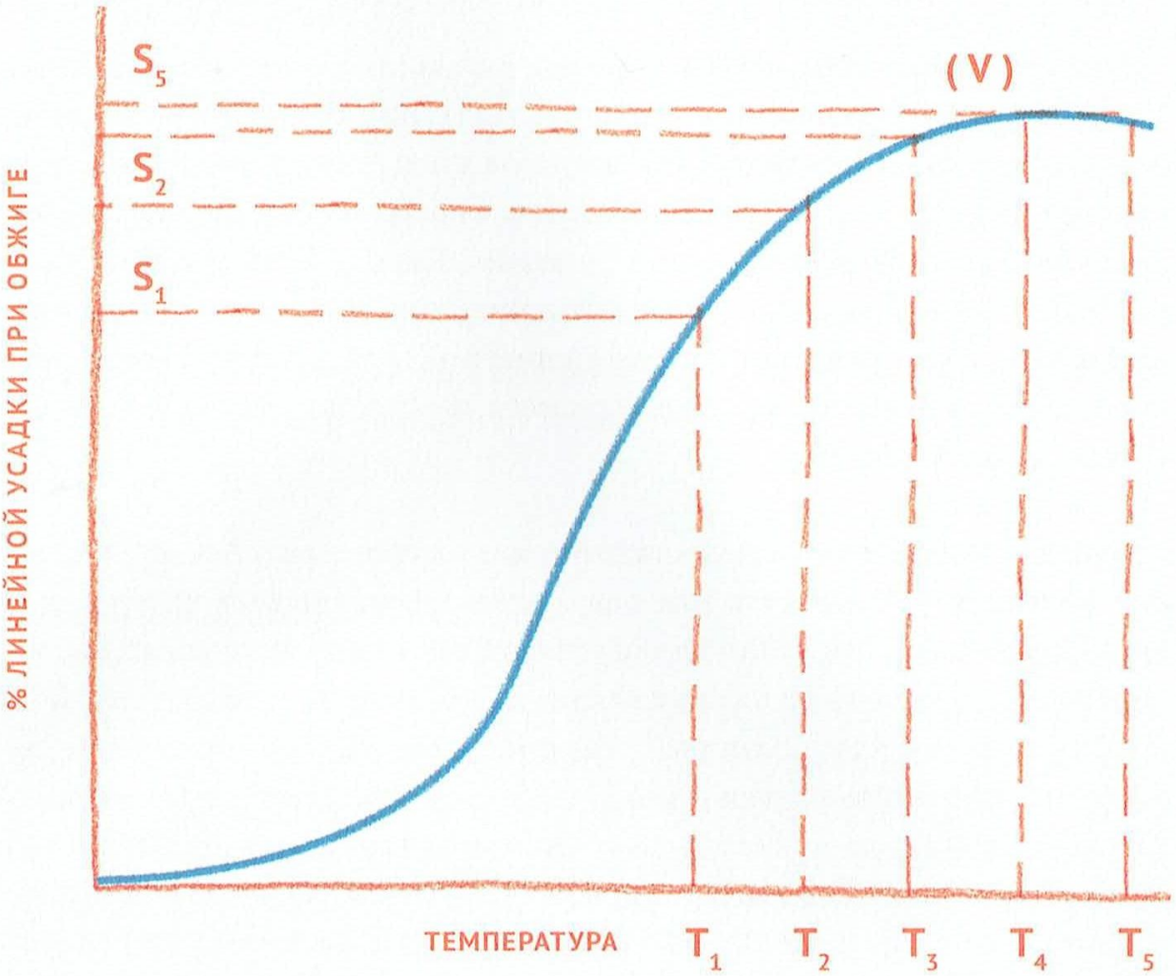


Рисунок №22

Обычная кривая усадки

ление разрушит изделие. Если изделие хорошо высушить перед обжигом, этого не произойдет. Не забывайте, что высушенная посуда может поглощать влагу во время хранения в условиях повышенной влажности. Если это происходит, нужно замедлить нагрев на начальных этапах обжига. Открытые массы гораздо менее восприимчивы к таким дефектам, чем плотные — масса, содержащая шамот, треснет от недостаточного высушивания с меньшей вероятностью, чем отлитое изделие, в котором упаковка частиц намного плотнее.

Усадочные трещины или деформация

Типичная кривая усадки массы показана на рисунке №22. Усадка увеличивается до точки витрификации (V). Это означает, что в диапазоне температур, где усадка происходит быстро, следует соблюдать осторожность при обжиге, чтобы обеспечить равномерное распределение температуры в печи. Если распределение температуры в печи таково, что верхняя часть изделия находится при температуре T_2, а нижняя все ещё находится при T_1, верх уменьшится больше, чем низ, $S_1 < S_2$. Это может привести к появлению трещины в верхней части. Как только температура достигнет точки, где быстрая усадка завершена, перепады температур станут оказывать незначительное влияние (T3, T4, T5). Деформация это более мягкий случай неоднородной усадки. Развивающиеся напряжения достаточны, чтобы деформировать изделие, но не для того, чтобы его разорвать.

Но деформация и растрескивание возникают не только при неправильном распределение температуры. Изменения плотности, возникающие в результате процесса формования, сегрегации, ориентации частиц, осаждения частиц под действием силы тяжести и трения между основанием обжигаемого изделия и печной плитой, способствуют деформации и растрескиванию во время обжига. Резкое изменение толщины стенок также может привести к образованию трещин на стыке, поскольку более толстое поперечное сечение будет сжиматься со скоростью, отличной от скорости более тонкого сечения.

Растрескивание при охлаждении

Такие трещины ещё называют «шоковым растрескиванием». В большинстве керамических изделий трещины возникшие при охлаждении легко отличимы от возникших при обжиге. Поскольку они образуются после созревания массы, у них острый, гладкий край. Большинство глиняных масс склонны к растрескиванию при 573 °C — это область, соответствующая инверсии кварца. Степень восприимчивости любого конкретного изделия к растрескиванию в этом диапазоне зависит от ко-

Δ	Скорость набора температуры		
	60°C/ч	150°C/ч	300°C/ч
020	625	635	666
018	696	717	752
016	764	792	825
014	834	838	870
012	866	884	980
010	887	894	919
08	945	955	983
06	991	999	1023
04	1050	1060	1098
03	1086	1101	1131
02	1101	1120	1148
01	1117	1137	1178

Δ	Скорость набора температуры		
	60°C/ч	150°C/ч	300°C/ч
1	1136	1154	1179
2	1142	1162	1187
3	1152	1168	1196
4	1166	1186	1209
5	1177	1196	1221
6	1201	1222	1255
7	1215	1240	1264
8	1236	1263	1300
9	1260	1280	1317
10	1285	1305	1330
11	1294	1315	1336
12	1306	1326	1355

Таблица №1

Таблица соответствия номера пироскопа и его предельной температуры в °C.

личества несвязанного кремнезёма, остающегося в массе после обжига.

Некоторые изделия лопаются при 250–270 °C — диапазоне, соответствующем инверсии кристобалита. Кристобалит обычно образуется в массах, обожженных до 1200-1300 °C. Так что не открывайте дверцу печи преждевременно.

Трещина, возникающая при 573 °C. обычно будет очень острой, а поверхность трещины гладкой и глянцевой. Трещина при более низкой температуре из-за инверсии кристобалита тоже будет острой, но ее поверхность не будет глянцевой.

Пирометрические конусы

Пирометрический конус, пироскоп, конус Зегера или конус Ортона — это приспособление для измерения температуры в печи. Керамическая пирамидка, которая под воздействием температуры начинает размягчаться и сгибаться под собственным весом. Каждый конус имеет номер, который соответствует определённому температурному диапазону. Смотрите таблицу №1.

В отличие от показаний термопары, с помощью конусов измеряется не температура в печи, а количество тепла, которое пироскоп смог принять.

Например, конус Ортона №6 соответствует температуре в 1200 °С, однако конус упадет на этой температуре только в том случае, если температура будет набираться со скоростью 60 °С в час. Если ваш режим обжига подразумевает набор температуры со скоростью 150 °С в час, то Δ6 согнётся и коснётся кончиком основания только при 1220 °С.

Это свойство конусов похоже на свойства обжигаемой керамики, поэтому обозначение температуры обжига в конусах очень распространено.

Обычно в печь ставят несколько конусов разных номеров — один посередине на ожидаемую температуру, другие на более низкую и более высокую. Средний конус должен при обжиге наклониться и коснуться подставки. При этом конус номером ниже ложится практически полностью, а номером выше слегка наклоняется. В газовых и дровяных печах за состоянием конусов обычно наблюдают через смотровое окошко и, как только рабочий конус коснулся поверхности, печь выключают.





Глазури

ВАЖНО!
Часть главы о расчете глазурей нужно читать с бумажкой и карандашом в руках, и пересчитывать все описанное вручную. Только тогда всё поймешь.

Любая глазурь состоит из трех типов компонентов: стеклообразователя, флюса и стабилизатора.

Стеклообразователь в глазурях — это оксид кремния SiO_2, который расплавляется и образует глянцевую поверхность. Но его температура плавления достаточно высока — 1710 °С. И, чтобы снизить точку плавления оксида кремния, в глазурь добавляют вещества, которые называют флюсами. Самые распространенные флюсы — это оксиды кальция, калия и натрия. Вместе с оксидом кремния они формируют стеклянное покрытие, правда, слишком текучее для глазури. Чтобы глазурь не стекала с изделия, в нее добавляют стабилизатор — оксид алюминия Al_2O_3. Другими словами, для приготовления глазурей используют оксид кремния, оксид алюминия и различные флюсы.

Оксид кремния или кремнезём — самый распространенный стеклообразователь. Бор, свинец и фосфор тоже могут образовывать стекло, но, как правило, их используют вместе с кремнезёмом для придания стеклу особых свойств — например сопротивления термическому шоку.

Калий, кальций, натрий, литий и барий входят в состав флюсов. Они изменяют свойства и текучесть стекла.

Оксид алюминия, титана и циркония — стабилизаторы. Они делают глазурь более вязкой, когда она расплавляется, и увеличивают устойчивость к химическим воздействиям.

Оксиды цинка и свинца по своим свойствам относятся одновременно и к стабилизаторам, и к флюсам.

Некоторые оксиды добавляют в глазури для окрашивания. Они реагируют сначала с титаном и оловом, потом с бором, кремнезёмом и другими красящими оксидами и флюсами. Некоторые красящие оксиды играют роль флюсов, например, кобальт или марганец, а хром наоборот делает глазурь более вязкой.



О стекле

Керамические глазури похожи по своим свойствам на стекло, и чтобы понять керамическую глазурь, нужно сначала понять что-то о природе стекла. Все имели дело со стеклом, но мало кто понимает, что это такое и из чего оно сделано. Фактически это прозрачное или полупрозрачное не кристаллическое вещество, сформированное быстрым охлаждением расплава минералов.

Все материалы, из которых состоит Земля, раньше были паром или жидкостью. Это связано с высокими температурами на ранних этапах формирования Земли. Когда планета остыла, она затвердела. Ну, по крайней мере ее внешняя кора. Но сердцевина осталась горячей и жидкой до сих пор. Таким образом, состояние вещества зависит от его температуры, и одно и то же вещество может быть жидкостью, паром или твердым веществом, в зависимости от того, насколько оно нагрето. Например, вода бывает и паром, и жидкостью, и льдом. Даже камень может быть превращен в жидкость или в пар, если его хорошенько нагреть. Когда вещество охлаждается и переходит из жидкой фазы в твердую, оно трансформируется в кристаллическое состояние.

Большинство природных неорганических веществ на земле — кристаллические. Когда вещество находится в кристаллическом состоянии, его молекулы расположены в повторяющихся в трех измерениях последовательностях. Различные вещества образуют кристаллы разной формы и расположения. Повторяющаяся структура кристаллического вещества называется кристаллической решеткой. Форма кристалла может повторяться в большем масштабе, так что кусочки кварца, например, будут иметь форму, характерную для кристалла этого вещества.

Когда кристаллическое вещество нагревается, связи между молекулами ослабевают, и молекулы больше не могут сохранять свои фиксированные отношения друг с другом. Это и есть плавление. Расплавленное вещество уже не имеет кристаллической структуры.

Когда расплавленное вещество охлаждается, молекулы начинают выстраиваться в правильную решетку. Материал затвердевает и возвращается в кристаллическое состояние. Но иногда вещество охлаждается и затвердевает без повторного образования кристаллической структуры, сохраняя некоторые характеристики жидкости. Такой «затвердевшей» жидкостью и является стекло.

Некоторые оксиды имеют большую склонность к образованию стекла, чем другие. Важнейший из стеклообразующих оксидов — оксид кремния, который является базой для практически всех глазурей. Кремнезём плавится при 1710 °C. Это очень высокая температура, и она находится за пределами возможностей большинства печей, используемых в керамике.

Расплавленный кремнезём выглядит как прозрачная жидкость не имеющая кристаллической структуры. Когда кремнезём охлаждается достаточно быстро, он может остаться в аморфном или стекловидном состоянии, то есть кристаллическая структура исходного материала не восстанавливается.

Стекло из чистого кварца исключительно твердое, долговечное, устойчивое к воздействию кислот и термическому шоку. Это идеальный материал для многих практических целей, но высокая температура плавления делает такие изделия очень дорогими в производстве.

В природе стекло встречается не слишком часто. Нормальные геологические процессы позволяли расплавленному материалу охлаждаться очень медленно, и у него была возможность кристаллизоваться. Обсидиан, тектит и некоторые другие минералы, однако, являются настоящими природными стеклами.



Различия между стеклом и глазурью

Хотя керамическая глазурь — это настоящее стекло, ее состав приспособлен для использования на поверхности керамики. Что отличает глазурь от обычного стекла, так это то, что она содержит больше глинозёма. Тем не менее, можно изготавливать керамические глазури с низким содержанием глинозёма, и, фактически, некоторые специальные цвета и эффекты достигаются только в его полном отсутствии.

Кремнезём в глазурь добавляют в чистом виде или в составе других материалов, например, комовой глины или каолина, который состоит из диоксида кремния и оксида алюминия. Химическая формула каолина:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$$

Оксид алюминия редко добавляют в форме оксида, а чаще в качестве компонента другого материала — каолина, полевого шпата или комовой глины.

Наиболее часто используемые флюсы добавляются в их нерастворимых оксидных или карбонатных формах (свинец, бор, натрий, калий, литий, кальций, магний, барий, цинк, стронций), наряду с обычными оксидами металлов, которые окрашивают глазури (железо, медь, кобальт, хром, никель, марганец, олово, титан). Комбинации, перестановки и вариации этих веществ бесконечны.

Список материалов, используемых в глазури, на самом деле намного длиннее, потому что они также встречаются в сочетании друг с другом. Например, в составе калиевого полевого шпата есть калий — флюс, кремний — стеклообразователь и алюминий — стабилизатор. Это и есть компоненты, составляющие глазурь. Если вы никогда раньше не

глазуровали полевым шпатом, попробуйте.

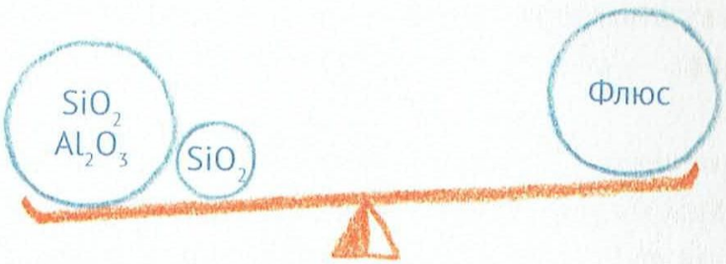
Существует много различных полевых шпатов с разными флюсами в составе: кальциевый полевой шпат, натриевый полевой шпат, литиевый и так далее. Нефелин сиенит по составу похож на калиево-натриевый полевой шпат, но кремнезёма там совсем немного, тогда как Корнуэльский камень — это минерал с высоким содержанием кремнезёма и небольшим содержанием флюсов. Другие природные глазури, заслуживающие внимания — это базальт, сланец и древесная зола. Все эти вещества содержат в себе три основных компонента глазури.

Давайте рассмотрим высокотемпературную глазурь, которая образует прозрачную глянцевую поверхность. Предположим, что материалы, из которых она состоит, находятся в равновесии. Если один из них перевесит, то глазурь больше не будет прозрачной и глянцевой, а станет молочной, непрозрачной или даже матовой. Следует заметить, что, скорее всего, матовость глазури, вызванная дисбалансом компонентов, будет сигнализировать о её нестабильности или недостаточном созревании. Такие матовые или помутневшие глазури следует с осторожностью использовать на поверхностях, контактирующих с пищей. Истинные матовые глазури получаются в результате образования на поверхности глазури мельчайших кристаллов и требуют определенных условий и компонентов.

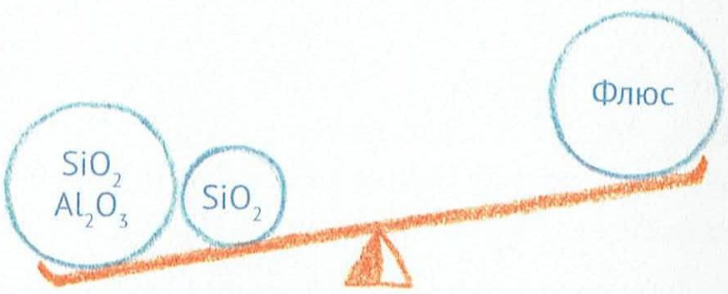
По мере увеличения количества флюса глазурь сначала становится непрозрачной, а затем матовой. То же самое относится к кремнезёму и глинозёму — если увеличить их количество, произойдет то же самое. Этот процесс можно сравнить с растворением соли в воде: вы достигаете точки, когда вода больше не может поглощать соль, и соль остается в виде не растворенных частиц. Но если нагреть воду, соль продолжит растворяться. То же самое для глазури: увеличьте температуру обжига, и у вас снова будет прозрачная глазурь.



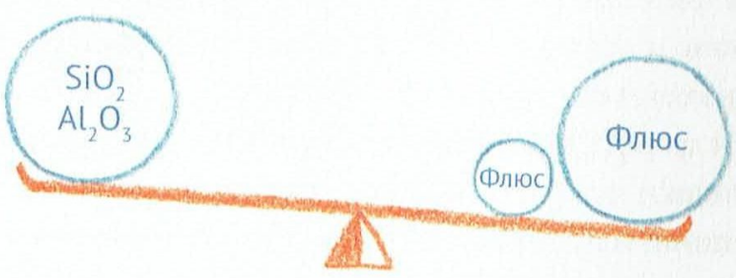
Сбалансированная глазурь



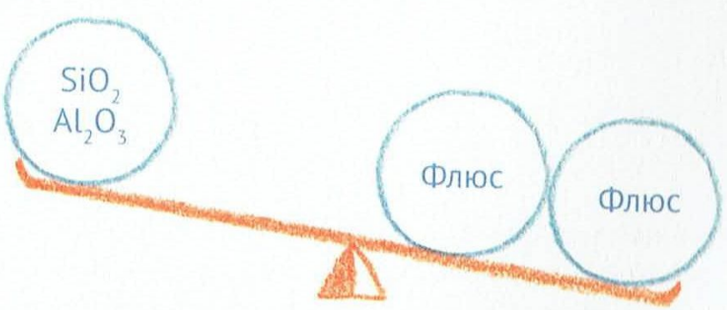
Атласная глазурь



Матовая глазурь



Атласная флюсовая глазурь. Например доломитовая



Матовая глазурь. Например бариевая (80% бария)

Структура глазури

Глазурь на молекулярном уровне — это сеть, состоящая из неупорядоченных цепочек диоксида кремния, которые скреплены друг с другом в трех измерениях — стекло. (Рисунок №23, 27).

Щелочные металлы — натрий, калий и литий в составе флюсов разрушают цепочки молекул диоксида кремния, связываясь с кислородом и предотвращая его соединение с другими молекулами диоксида кремния. (Рисунок №26)

Щелочно-земельные металлы — кальций, магний, стронций, барий и цинк напротив, помогают стабилизировать структуру глазури, образуя мост между двумя молекулами кремнезёма. Глинозём скрепляет цепочки и заставляет глазурь становиться более вязкой при плавлении (Рисунок №24).

Глазурь, касаясь глиняной поверхности проникает в поры между кристаллами глины и образует объединенный слой. В основном это происходит не с низкотемпературными массами, а с высокотемпературными, каменными и фарфорами. При температурах выше 1000 °С кристаллы муллита начинают прорастать в объединенном слое и помогают глазури с глиной соединиться, придавая прочности обожженному материалу.

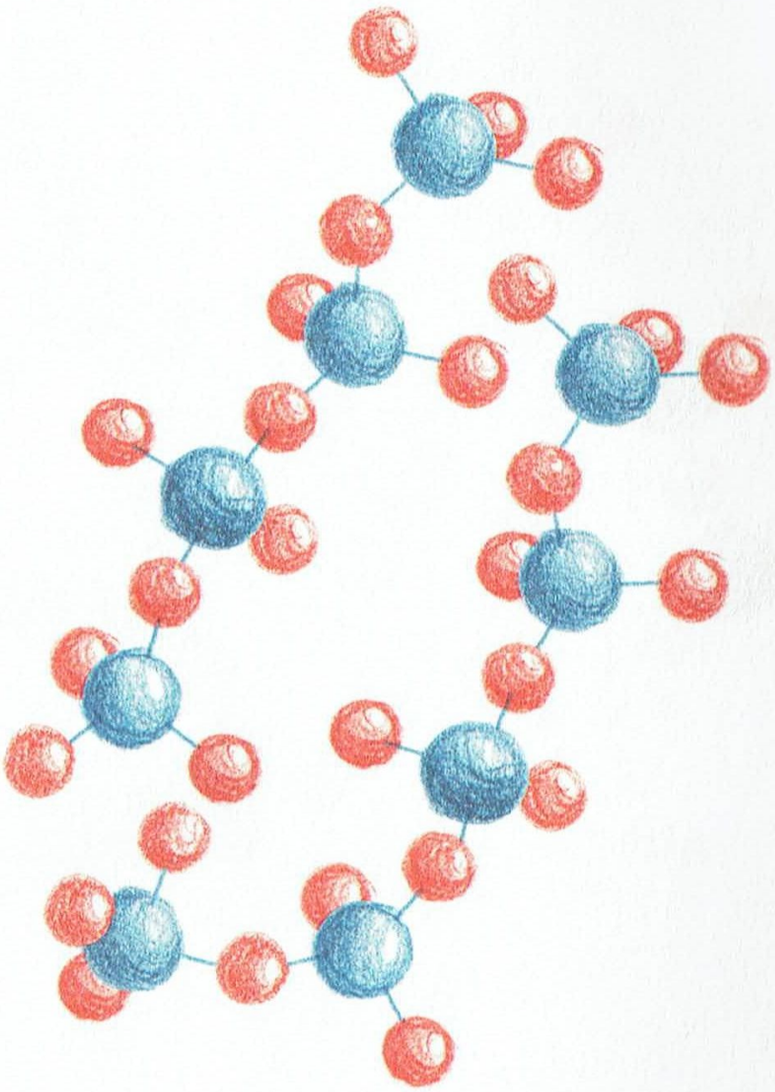


Рисунок №23

Цепочки тетраэдров оксида кремния. В центре каждого тетраэдра атом кремния, а по четырем сторонам атомы кислорода. В кристаллах диоксида кремния каждый атом кислорода соединен с двумя атомами кремния. Поэтому его формула SiO_2. В глазури тетраэдры оксида кремния соединены между собой беспорядочно и образуют трехмерную кристаллическую решетку.

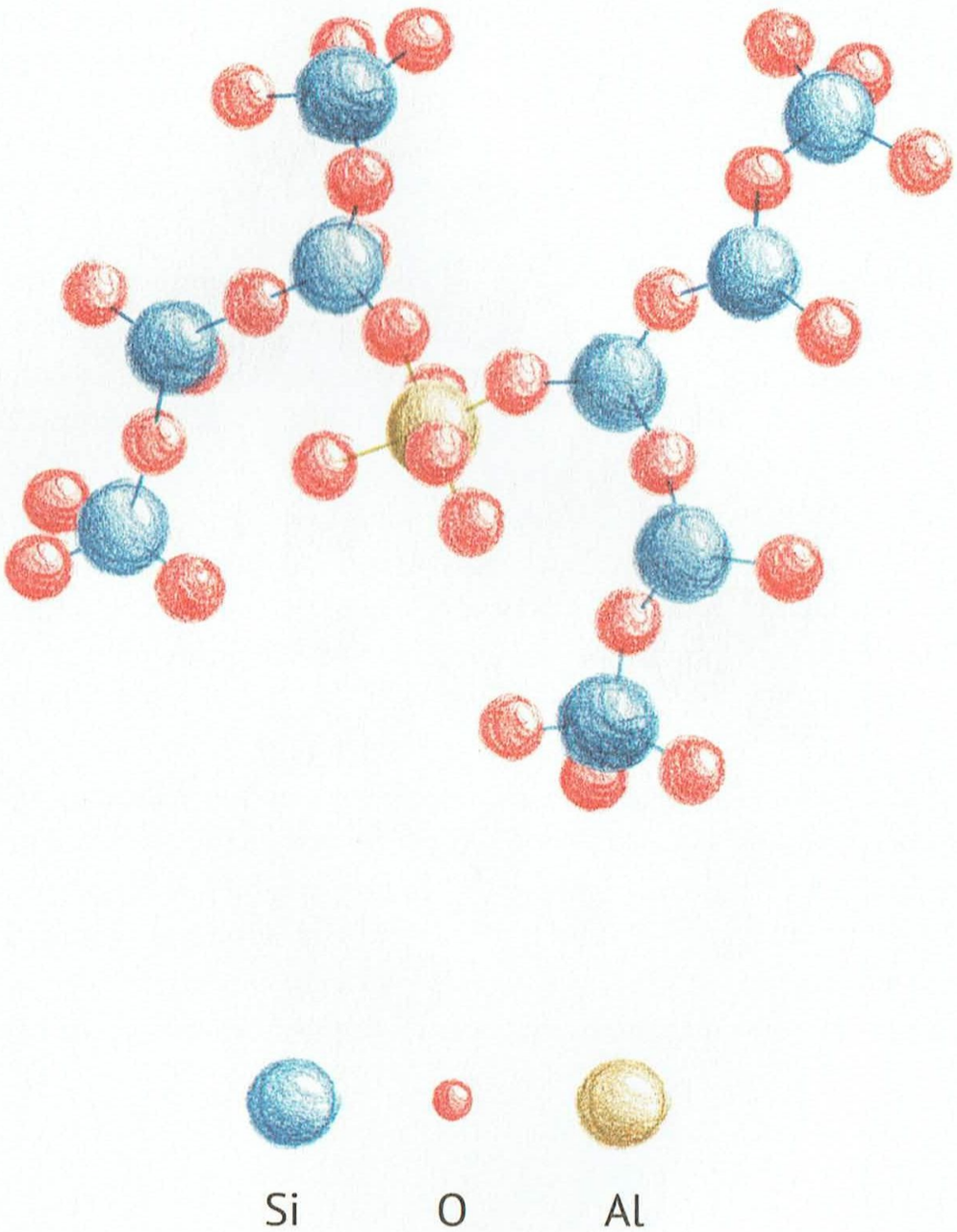


Рисунок №24

Оксид алюминия загущает глазурь, объединяя между собой цепочки оксида кремния.

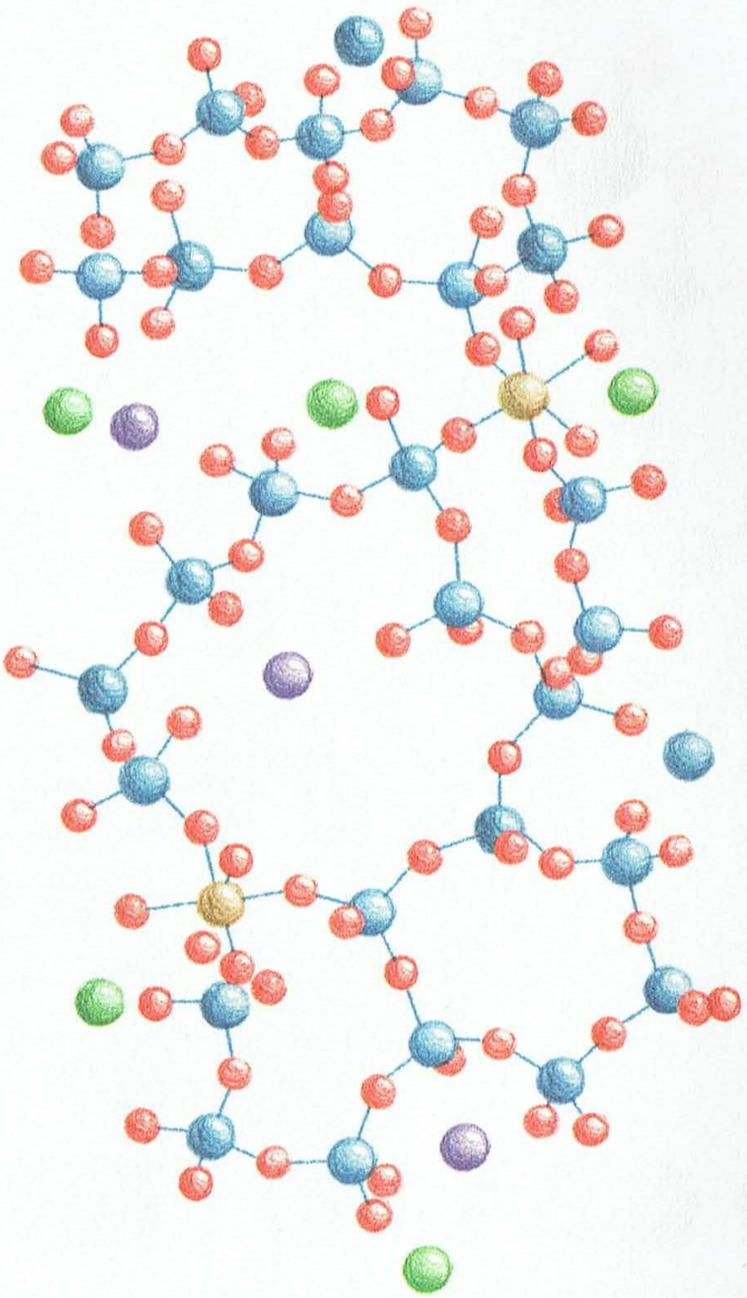


Рисунок №25

Атомы флюсов — кальция (сиреневый) и натрия (зеленый) как пушечные ядра бомбардируют кристаллическую решетку и разрывают связи между цепочками диоксида кремния.

Эта диаграмма — условное обозначение структуры глазури. На самом деле атомы флюса соединены с оксидом кремния ионными связями. Эта условная диаграмма не дает это понять в отличие от диаграммы 4-8. Шарики, соединенные палочкой, обычно используются для обозначения ковалентных связей, таких как например Si-O. Ковалентные связи стабильны и имеют направление. Ионные связи, такие как Na-O обычно показываются знаками + и - между двумя атомами но многие керамисты об этом не знают.

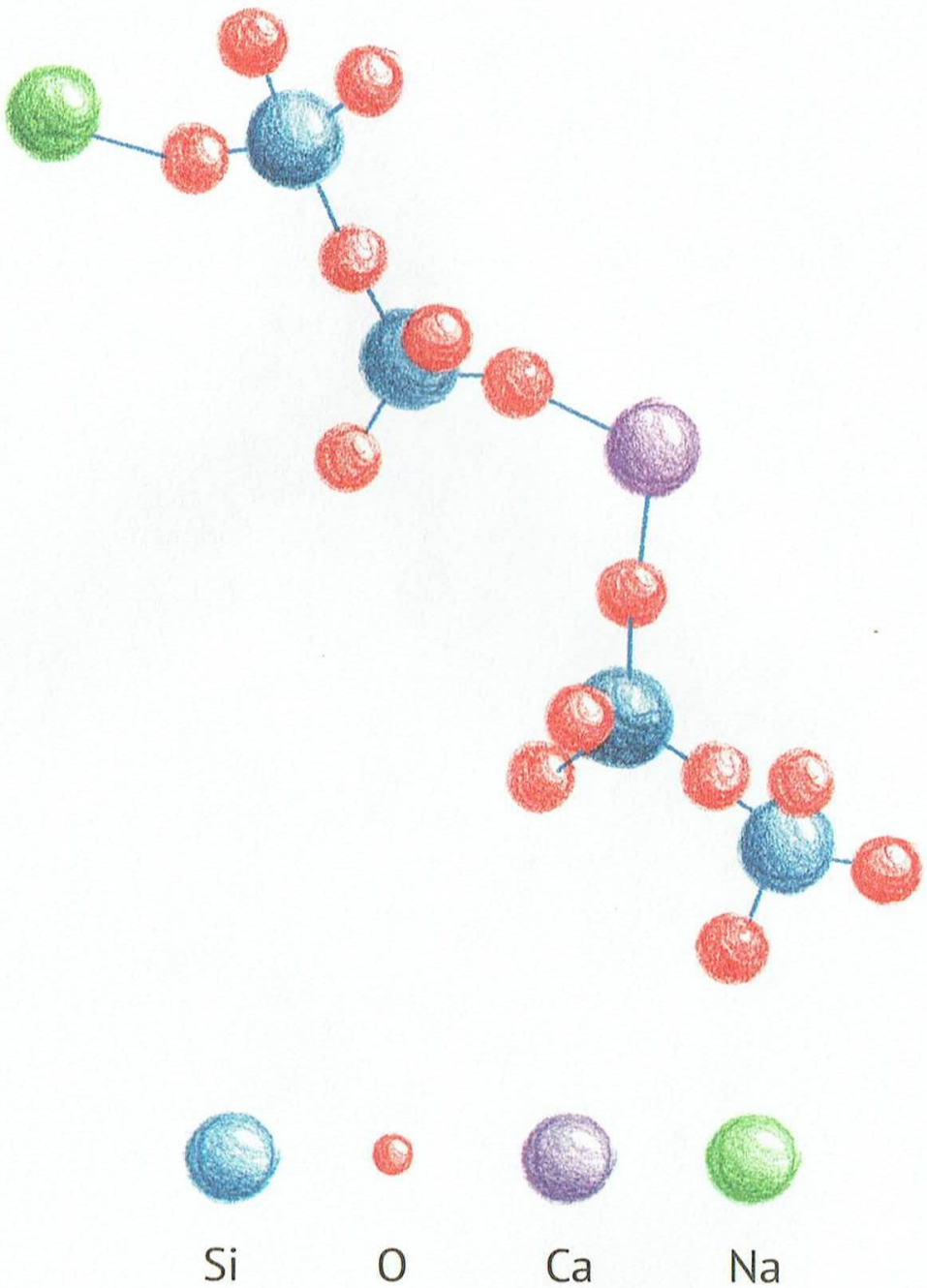


Рисунок №26

Оксид натрия формирует концы цепочек, отрывая их от других атомов кремния. Оксид кальция становится частью цепочки соединяя тетраэдры оксида кремния, это упрочняет глазурь. Натрий и кальций формируют ионные связи с кислородом, в то время как кремний и алюминий образуют с кислородом ковалентные связи. Ионные связи обычно обозначаются как отдельные Na^{+} и Ca^{2+} ионы, но здесь связи все же показываются для ясности.

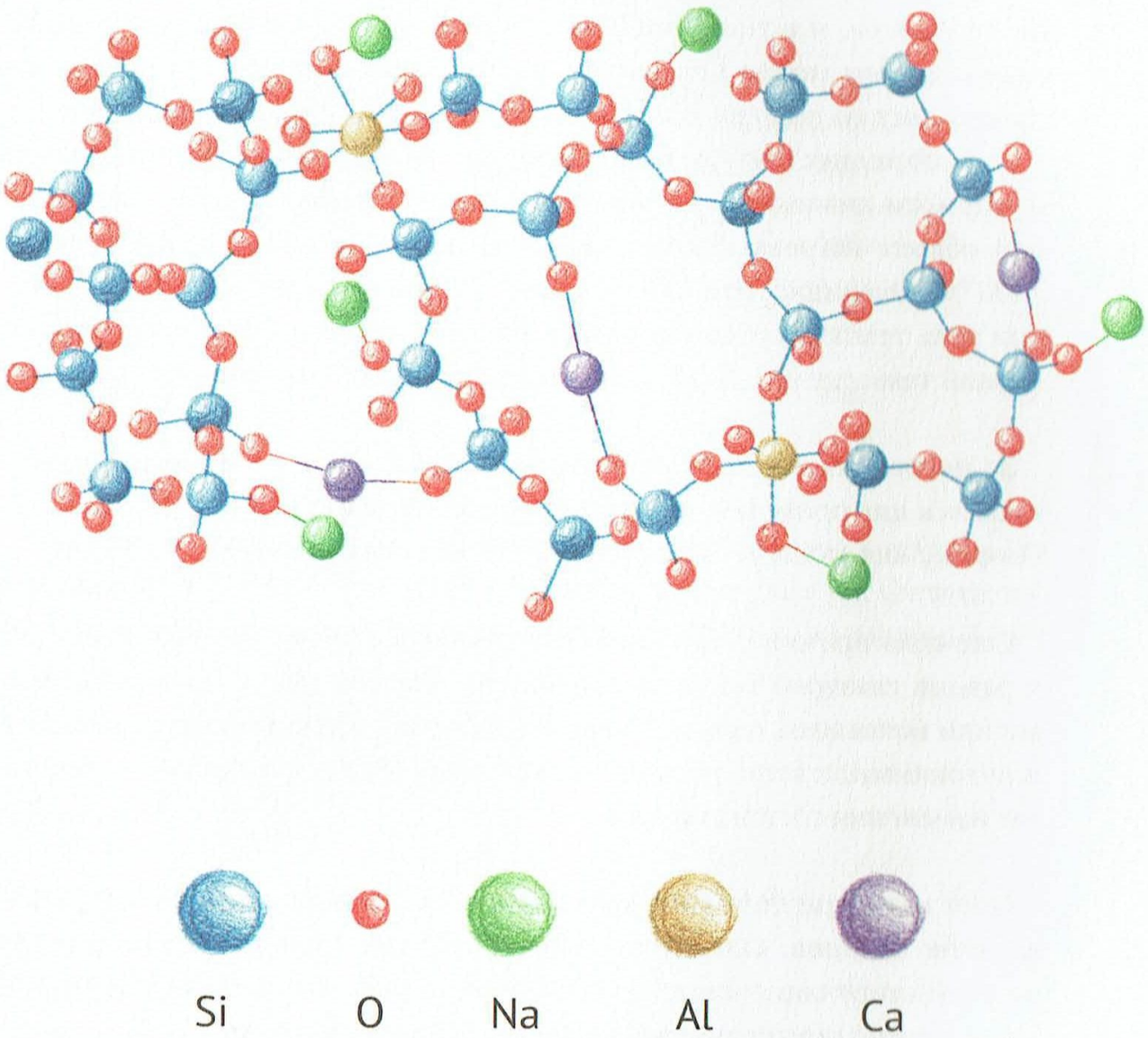


Рисунок №27

Диаграмма структуры глазури. Цепочки оксида кремния и алюминия соединены ковалентными связями с кислородом и образуют трехмерную сетку. Некоторые ионы кремния Si^{4+} замещаются алюминием Al^{2+}. Разница в заряде компенсируется ионами Na^{+} и Ca^{+} через их ионные связи с кислородом. Ионные связи менее стабильны чем ковалентные.

Рецепты глазури

Кто-то может спросить, почему бы не подобрать два-три хороших рецепта глазури, и использовать их для изготовления всей керамики. Непосвященным может показаться, что гончары слишком озабочены вопросом состава глазури. На самом деле существует реальная потребность в разнообразных глазурных композициях. Гончарные изделия обжигают в широком диапазоне температур. Изделия с самой низкой температурой обжига нагреваются примерно до 800 °С, а самые высокие — до 1400 °С. Очевидно, что одна и та же глазурь не будет хорошо работать при всех температурах, поскольку глазурь, которая будет плавиться на низкой температуре, будет испаряться или стекать на полку на высокой.



За некоторыми исключениями, любая глазурная композиция расчитывается для применения в узком диапазоне температур — около 30 °С. Поэтому для каждого диапазона требуются свои рецепты.

Еще одна причина возникновения тысяч рецептов глазурей в том, что у разных глазурей разные поверхности. Глазури могут быть глянцевыми или матовыми, непрозрачными или пропускающими свет, толстыми или тонкими, и всех градаций между ними. Все эти качества — результат изменения состава глазури.

Цвет в глазури получают добавлением небольших количеств окрашивающих оксидов. Однако различные составы глазури сильно влияют на результирующие цвета, и, если необходимо получить определенные цвета, нужно контролировать и состав базовой глазури.

Рецепт — это только часть информации о глазури. Важно иметь возможность сравнивать разные рецепты, чтобы увидеть, насколько они похожи и чем отличаются.

Попробуйте сравнить глазури, A B C D в таблице ниже:

Рецепт	A	B	C	D
Нефелин-сиенит	40	133	4800	250
Мел	20	66,6	2400	100
Кремнезём	30	100	3600	125
Каолин	10	33,3	1200	25
+ Оксид железа	9	30	1080	45

Как видите, в этой форме сложно сравнить рецепты друг с другом. На самом деле A, B и C — это рецепты одной и той же глазури. Отличается только рецепт D, и если привести его состав к сотне, то можно будет сравнить:

Рецепт A

Нефелин-сиенит	40 г
Мел	20 г
Кремнезём	30 г
Каолин	10 г

+ 9 г оксида железа сверх ста.

Рецепт D

Нефелин-сиенит	50 г
Мел	20 г
Кремнезём	25 г
Каолин	5 г

+ 9 г оксида железа сверх ста.

Поэтому количества ингредиентов базовой глазури должны быть записаны так, чтобы их сумма равнялась 100 г. Не включайте в эти сто грамм красящие оксиды. Если вы это сделаете, то не сможете сравнить базовые глазури друг с другом.

Рецепт глазури показывает количество каждого материала в процентах по массе. Этот тип рецепта легко читается и используется для смешивания глазури из сырья.

GLAZY.ORG

Рецепт глазури может быть упрощен до химической формулы. Это облегчает сравнение с другими глазурями или замену материалов для получения одного и того же рецепта глазури. Есть много программ для расчета формул глазурей. Однако полезно иметь представление о том, как это делается, и уметь заменять материалы вручную для составления своих собственных рецептов.

При составлении новых рецептов, замене компонентов или изучении глазурей удобно рассматривать глазурь как законченный расплав, содержащий только оксиды, поскольку они возникают в результате объединения и сплавления сырья.

При записи формулы керамической глазури принято делать это определенным образом в виде таблицы. Она называется объединенной формулой Зегера или объединенной молекулярной формулой, в которой указано точное количество каждого флюса, диоксида кремния и оксида алюминия:

Флюсы **Основные оксиды** **$R_2O + RO$**	**Стабилизаторы** **Амфотерные оксиды** **R_2O_3**	**Стеклообразователи** **Кислотные оксиды** **RO_2**
K_2O 0,2 Na_2O 0,1 CaO 0,7 **Всего: 1,0**	Al_2O_3 0,2	SiO_2 4,0

Флюсы **Основные оксиды** **R_2O + RO**	**Стабилизаторы** **Амфотерные оксиды** **R_2O_3**	**Стеклообразователи** **Кислотные оксиды** **RO_2**
Щелочные Li_2O Na_2O K_2O **Щелочноземельные** CaO MgO BaO **Другие** PbO ZnO B_2O_3	Al_2O_3 Fe_2O_3 Cr_2O_3 Sb_2O_3 B_2O_3	SiO_2 TiO_2 SnO_2 ZrO_2 B_2O_3

Таблица №2.
Распространенные оксиды, используемые в глазурях

В этой таблице мы группируем оксиды, которые выполняют схожие функции при плавлении глазури. Оксиды в первом столбце действуют как флюсы и способствуют расплавлению кремнезёма в третьем столбце, который можно рассматривать как более пассивный оксид. Оксид алюминия в средней части занимает в реакции нейтральное положение. Он не действует как флюс, и все же влияет на природу расплава. Оксиды в первой колонке щелочных или щелочно-земельных металлов, диоксид кремния в последней колонке кислотный, а оксиды в средней колонке амфотерные, то есть проявляющие и кислотные, и основные свойства.

Оксид бора иногда считается стабилизатором, а иногда стеклообразователем и часто играет роль флюса.

Столбцы названы в соответствии с пропорцией, с которой оксиды этой группы соединяются с кислородом. Первая колонка обозначается R_2O+RO, что означает "Некий элемент, соединенный с одним атомом кислорода", например, Li_2O или ZnO. Второй столбец обозначен как R_2O_3, что обозначает, что какой-то элемент соединяется с кислородом в пропорции два к трем. И последний столбик называется RO_2.

Запись в виде таблицы позволяет напрямую сравнивать глазури, независимо от конкретных материалов, использованных в рецепте. А соотношение глинозёма к кремнезёму говорит нам кое-что о свойствах глазури. Соотношение 1:5 дает матовую глазурь, а соотношение 1:8 глянцевую глазурь. Между матовыми и глянцевыми — сатиновые глазури, которые постепенно становятся более глянцевыми.



Определение количества оксидов в формуле

Кратко описав принципы, по которым оксиды сгруппированы в формуле, рассмотрим способ обозначения количества каждого оксида.

В формуле указывают относительное количество молекул каждого присутствующего оксида, а не их фактическую массу. Чтобы пояснить эту фразу, нужно сказать несколько слов об атомных массах.

Абсолютная масса атома — величина чрезвычайно малая. Так, атом водорода имеет массу около $1{,}67 \cdot 10^{-24}$ г. Поэтому в химии (преимущественно для практических целей) значительно удобнее пользоваться условной величиной, которую называют относительной атомной массой. Она показывает, во сколько раз масса атома данного элемента больше массы атома другого элемента, принятой за единицу измерения массы.

Атомы разных элементов сильно различаются по массе. Атомы свинца, например, намного тяжелее атомов кислорода. Водород, как известно, самый легкий элемент. При создании относительной шкалы масс, водороду было присвоено значение 1.

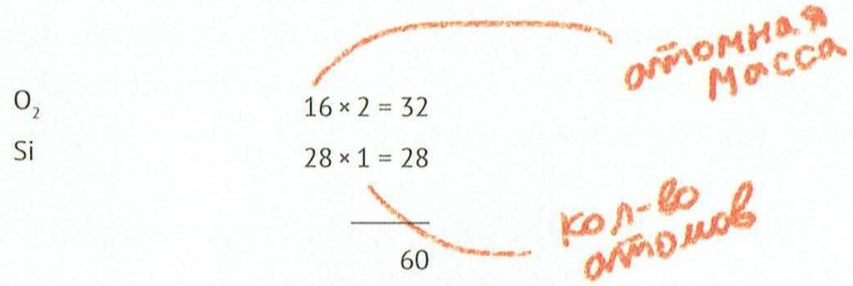
Кислород, который в шестнадцать раз тяжелее водорода, имеет атомную массу 16. Кремний в двадцать восемь раз тяжелее водорода. Таким образом, всем элементам был присвоена масса. Эта масса относится не к фунтам или граммам, а к относительной массе атомов элементов по отношению к атому водорода.[1]

[1] На самом деле это уже не так. В начале-середине XX века химики вместе с физиками-ядерщиками ещё раз все хорошенько пересчитали, взяв за эталон один из изотопов углерода. И относительная атомная масса определяется сейчас как отношение массы атома данного элемента к 1/12 массе нейтрального атома изотопа углерода ^{12}C. Таким образом, атомная масса водорода равна не единице, а 1,0079. Но для глазурных расчётов это значения не имеет.

Атомы объединяются в определенных отношениях, чтобы сформировать различные вещества. Эти группы атомов называются молекулами. Молекула — это наименьшая часть вещества, которая может существовать сама по себе. Вода, например, состоит из водорода и кислорода. Молекула воды состоит из двух атомов водорода, связанных с одним атомом кислорода, и записывается как H_2O.

Масса любой молекулы это сумма масс атомов, которые она содержит. Таким образом, молекула воды H_2O это две массы водорода, или 2, плюс масса кислорода, это 16, что дает общую массу — 18. Масса различных атомов и оксидов, используемых в керамике, легко определяется путем просмотра таблицы атомных и молекулярных масс[1], и поэтому их не нужно рассчитывать каждый раз. Но понимание основного принципа атомной и молекулярной массы необходимо для понимания расчета глазури.

Приведем ещё один пример. Предположим, что мы хотим определить массу кремнезёма SiO_2, который содержит один атом кремния и два атома кислорода. Умножая атомные массы на число атомов, указанных в формуле, и суммируя их, мы получаем молекулярную массу:



Этот метод используется для определения любых молекулярных масс даже более сложных веществ — полевых шпатов и фритт.

[1] Молекулярная масса, выраженная в атомных единицах массы, численно равна относительной молекулярной массе и молярной массе, выраженной в г/моль.

Читатель, который изучал химию, должен простить это краткое отступление. Поскольку до тех пор, пока не будет достигнуто некоторое понимание элементарной химии, расчет глазури останется бессмысленным жонглированием цифрами и символами.

Если идея молекулярной массы понятна, опишем метод определения количества различных оксидов в формуле. Эти количества всегда выражаются в относительных количествах молекул, присутствующих в глазури, а не в весах присутствующих оксидов.

Приведем простую аналогию глазури, в которой расплавляются два оксида. Предположим, что корзина заполнена яблоками и пушечными ядрами. Если мы хотим знать относительное количество яблок и ядер, лучший способ — посчитать их. Или лучше сказать, что на каждые два яблока, например, есть одно ядро. Это дает точное представление об относительных количествах. Мы бы не сказали, что на пять килограмм пушечных ядер приходится три килограмма яблок. Так и в описании глазури. Мы хотим знать, сколько молекул кремнезёма присутствует в глазури по отношению к молекулам оксида свинца, кальция, глинозёма и так далее.

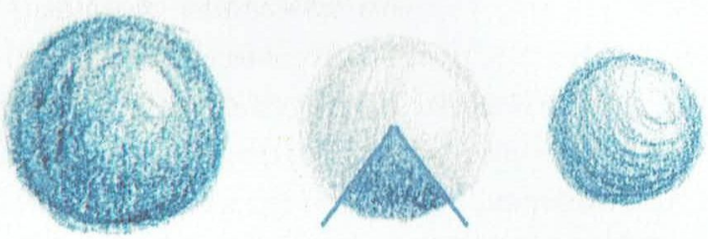
Другими словами, вопрос заключается в следующем: каков баланс или взаимосвязь между различными компонентами глазури? Как мы уже видели, молекулы веществ в глазури имеют разную массу, например, свинец в несколько раз тяжелее кремнезёма. Но при описании глазури в формуле относительное количество молекул каждого вещества представляет интерес, независимо от их массы.

Давайте разберем формулу простой свинцовой глазури:

Флюсы $R_2O + RO$	**Стабилизаторы** R_2O_3	**Стеклообразователи** RO_2
PbO 1	Al_2O_3 0,2	SiO_2 1,0

Эта формула означает, что в относительном количестве в готовой глазури присутствует одна молекула оксида свинца, две десятых молекулы оксида алюминия, одна молекула оксида кремния. Пусть вас не смущает, что количество молекул оксида алюминия здесь не целое число, мы знаем, что в действительности частей молекул не существует[1]. Однако таким образом формула дает точное представление о количестве молекул в глазури относительно друг друга.

Графическое представление глазури, приведенной выше, поможет прояснить смысл формулы:



PbO $0.2Al_2O_3$ SiO_2

Здесь молекулы оксидов представлены кружками разных размеров. Чем больше размер кружка, тем больше масса. Свинец тяжелее кремнезёма. По одному кружку показаны свинец и кремнезём, так как формула требует отношения один к одному. Оксид алюминия представлен как пятая часть (0,2) всей молекулы оксида алюминия. Конечно, на самом деле, даже самый маленький видимый фрагмент глазури будет содержать миллиарды молекул; поэтому формула ничего не говорит об общем количестве молекул в любом заданном количестве глазури. Но это дает представление о том, сколько молекул одного вещества существует по отношению к молекулам других веществ, присутствующих в глазури.

---

[1] Чтобы избежать таких допущений, в литературе эти же самые числа относятся не к молекулам и частям молекул, а к молям. Грубо говоря, один моль любого вещества — это $6{,}02214 \times 10^{23}$ его частиц, атомов или молекул. То есть, в одном моле оксида бора и в одном моле оксида кремния одинаковое количество частиц. Поэтому, когда мы говорим, что в нашей глазури есть 0,5 молекулы оксида кальция на 4 молекулы оксида кремния, можно говорить, про 0,5 и 4 моля этих веществ.

Объединенная формула

Для удобства сравнения принято, что все оксиды в первом столбце эмпирической формулы должны быть приведены к единице.

Это значительно облегчает сравнение одной формулы с другой. Поскольку все оксиды в первом столбце в целом действуют как флюсы, численное соотношение между всеми флюсами в формуле и диоксидом кремния можно увидеть с первого взгляда. Согласно объединенной формуле, глазурь, которая содержит молекулы оксида свинца и оксида кальция в соотношении один к одному, была бы записана:

PbO	0,5
CaO	0,5

А если эти два оксида присутствуют в глазури в этой пропорции в качестве флюсов, формула будет выглядеть так:

Флюсы $R_2O + RO$	**Стабилизаторы** R_2O_3	**Стеклообразователи** RO_2
PbO 0,5 CaO 0,5	Al_2O_3 0,5	SiO_2 1,0

В этой формуле на одну молекулу флюсов приходится одна молекула кремнезёма. Когда сумма дробных чисел в первом столбце приводится к единице, мы говорим, что формула является объединенной.

Так как оксиды в первом столбце выполняют примерно одинаковую функцию в глазури, их удобно всегда приводить к единице, как основу для сравнения с кремнезёмом. И мы можем сразу увидеть, сколько молекул кремнезёма связано с флюсующей частью глазури.

Конечно, можно было бы взять кварцевую часть глазури за единицу и указать другие оксиды в количествах относительно нее. Но в этом случае количество оксидов в первой колонке окажется таким небольшим дробным количеством, что расчет будет более сложным и неточным.



Больше всего путаницы в расчетах глазурей случается в двух моментах. Один момент заключается в том, что цифры относятся к молекулам или частям молекул, а не к весам или долям весов.

Другой момент состоит в том, что суммы в первом столбце приведены к единице, и что все другие количества выражены в количествах относительно неё.



Расчет рецепта глазури по формуле

Расчет глазури — это метод определения того, какое сырье нужно смешать для получения в расплавленной глазури баланса оксидов, указанного в формуле. Это также метод определения рецептуры любой глазури. Важно различать формулу глазури, в которой указываются только присутствующие оксиды и их количество, и рецепт глазури, в котором указывается только то, какие исходные материалы входят в состав глазури, и их количество.

Предположим, например, что приведена следующая формула, и мы хотим выяснить, какие материалы нужно взять, чтобы получить глазурь, которая при расплавлении будет иметь такой состав:

$R_2O + RO$	R_2O_3	RO_2
PbO 1,0		SiO_2 1,0

Несмотря на то, что в формуле столбец с глинозёмом пуст, это правильная формула, так как общая сумма первого столбца равна единице.

Сначала можно подумать, что для изготовления этой глазури можно взять один грамм оксида свинца и один грамм кремнезёма и смешать их вместе. Но так делать нельзя, поскольку молекула оксида свинца намного тяжелее молекулы кремнезёма и в результате можно получить слишком много молекул кремнезёма и недостаточно окиси свинца.

Поэтому, чтобы выяснить, что нужно взвесить, чтобы получить фор-

мулу глазури, нужно сначала выбрать сырье, содержащее желаемые оксиды, а затем взвесить их в количествах, которые дадут правильное молекулярное соотношение между оксидами, как указано в формуле.

В этом случае мы хотим добиться соотношения 1 к 1 – одной молекулы оксида свинца к одной молекуле диоксида кремния. В качестве ингредиентов мы используем свинцовый глёт — PbO и кварцевый песок — SiO_2. Чтобы получить нужное количество каждого компонента, молекулярная масса вещества (берётся из справочника) умножается на количество молекул, указанное в формуле:

PbO 1,0 × 223 (молекулярная масса свинцового глёта) = 223 части глёта

SiO_2 1,0 × 60 (молекулярная масса кварца) = 60 частей кварцевого песка

Ответ, 223 части глёта и 60 частей кварцевого песка. Взвешивать можно в килограммах, граммах или тоннах, и если эта пропорция будет сохранена, полученная глазурь будет содержать одну молекулу оксида свинца к одной молекуле двуокиси кремния. Как видите, этот расчет необходим из-за разницы в молекулярных массах вовлеченных веществ.

Приведем более сложный пример, и определим рецепт глазури с такой формулой:

$R_2O + RO$	R_2O_3	RO_2
PbO 0,8 CaO 0,2		SiO_2 1,0

Здесь на каждые 0,8 молекулы оксида свинца и 0,2 молекулы оксида кальция в готовой глазури присутствует одна молекула кремнезёма. Задача расчета рецепта для этой глазури состоит в том, чтобы найти подходящее количество и вид сырья для получения оксидов в количествах, указанных в формуле. Рассматривая список доступного сырья, мы находим, что оксид свинца можно добавить в составе свинцового глёта, формула которого PbO и молекулярная масса 223. Оксид кальция в чистом виде — это известь, которая вступает в реакцию с водой, поэтому мы возьмем мел, формула которого $CaCO_3$, а молекулярная масса равна 100. В молекуле мела, кроме нужного нам CaO, есть ещё углерод и два кислорода, но они выгорят при обжиге. Кремнезём будем добавлять в форме кварцевого песка SiO_2, с молекулярной массой 60.

На самом деле, при выборе сырья для большинства формул существует некоторая свобода выбора, которая определяется, главным образом, здравым смыслом. Решив, какие материалы использовать, нужно выяснить, сколько каждого материала необходимо. Как и в предыдущем примере, это можно рассчитать путем умножения количества оксида, требуемого в глазури, на молекулярную массу сырья, содержащего этот оксид.

PbO 0,8 × 223 = 178,4 части глёта

CaO 0,2 × 100 = 20 частей мела ($CaCO_3$)

SiO_2 1,0 × 60 = 60 частей кварцевого песка

Получаем относительное количество сырья, которое необходимо взвесить. Следует отметить, что сумма частей ингредиентов сейчас не равна сотне и не является процентным составом. Это рецепт, который показывает относительные количества каждого материала. Если необходимо, чтобы каждое число в рецепте показывало процентное содержание, мы делим каждое число на сумму всех ингредиентов, а затем умножаем на 100:

Свинцовый глёт	178,4 ÷ 258,4 = 0,690 × 100 = 69,0	
Мел	20,0 ÷ 258,4 = 0,077 × 100 = 7,7	
Кварцевый песок	60,0 ÷ 258,4 = 0,233 × 100 = 23,3	
	258,4	100,0%

Два простых примера, приведенных выше, поясняют, как из формулы можно сделать рецепт. Эта процедура будет применяться, когда, например, теоретическим путем составлена новая глазурь, и нужно выяснить, какие ингредиенты необходимо взвесить для проведения тестов. Или нужно подобрать новые материалы вместо недоступных.



Расчет формулы по рецепту

Расчет глазури позволяет определить формулу любого рецепта глазури. Давайте определим эмпирическую формулу для следующей смеси:

Мел	10 массовых частей
Свинцовый глёт	50 массовых частей
Кварцевый песок	40 массовых частей
	———
	100

Этот рецепт сообщает количество сырья, которое нужно взвесить для получения глазури, но не сообщает, сколько молекул кремнезёма содержится в смеси относительно количества молекул оксида свинца и оксида кальция. Именно эти отношения нам нужно знать, если мы хотим разобраться с композицией.

Чтобы найти эмпирическую формулу вышеупомянутого рецепта, мы делим каждое количество материала на молекулярную массу этого материала:

Мел	10 ÷ 100 = 0,1
Свинцовый глёт	50 ÷ 223 = 0,224
Кварцевый песок	40 ÷ 60 = 0,666

Мы получили молекулярные эквиваленты. Соотношение между 0,100, 0,224 и 0,666 говорит об относительном количестве молекул каждого вещества в глазури. Остается только расположить эти числа в соответствии с эмпирической формулой и привести первый столбец к единице.

Итак, формула:

$R_2O + RO$	R_2O_3	RO_2
PbO 0,224 CaO 0,100 **Всего: 0,324**		SiO_2 0,666

Первый столбец не приведен к единице. Следующим шагом является деление каждой величины во всей формуле на сумму величин в первом столбце, которая в данном случае составляет 0,324:

PbO 0,224 ÷ 0,324 = 0,691

CaO 0,100 ÷ 0,324 = 0,309

SiO_2 0,666 ÷ 0,324 = 2,05

Теперь напишем формулу в окончательном виде:

$R_2O + RO$	R_2O_3	RO_2
PbO 0,691 CaO 0,309 **Всего: 1,000**		SiO_2 2,05

Деление и умножение достаточно выполнять до четвертого знака, и сумма первого столбца может быть меньше единицы на одну или две тысячных. Это слишком маленькое количество, чтобы как-то влиять на качества глазури.

Основные методы расчета глазури проиллюстрированы в приведенных выше примерах, и, если принципы, используемые в них, понятны, то более сложные примеры также будут решены без затруднений.



Таблица сырья

В таблице на страницах 119 –121 приведены некоторые необходимые сведения о сырье для использования при расчете глазури. На практике мы обращаемся к таким таблицам для уточнения атомных весов и другой информации, которую не нужно фиксировать в памяти. Для каждого материала приведены две формулы: его формула в качестве сырья и формула после обжига. Это необходимо, так как многие глазурные материалы изменяют свой состав, а летучие компоненты, например карбонаты, выгорают при обжиге.

Мел в сыром состоянии это карбонат кальция $CaCO_3$; но при обжиге он превращается в оксид кальция, CaO. Все материалы в обожженном состоянии находятся в оксидной форме. Молекулярная масса материала может отличаться после его обжига или растворения в стекле.



Название	Формула сырья	Молекулярная масса	Эквивалентная масса	Формула после обжига	Масса после обжига
Оксид железа, красный	Fe_2O_3	160	160	Fe_2O_3	160
Оксид железа, черный	FeO	72	72	FeO	72
Кварцевый песок	SiO_2	60	60	SiO_2	60
Фторид кальция	CaF_2	78	78	CaO	56
Свинцовые белила	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	775	258	PbO	223
Силикат свинца	$3PbO \cdot 2SiO_2$	789	263	Не меняется	789
Свинцовый глёт	PbO	223	223	PbO	223
Свинцовый сурик	Pb_3O_4	684	228	PbO	223
Карбонат лития	Li_2CO_3	74	74	Li_2O	30
Карбонат магния	$MgCO_3$	84	84	MgO	84
Карбонат марганца	$MnCO_3$	115	115	MnO	71
Диоксид марганца	MnO_2	87	87	MnO	71
Оксид никеля, зеленый	NiO	75	75	NiO	75
Оксид никеля, черный	Ni_2O_3	166	83	NiO	75
Селитра	KNO_3	101	202	K_2O	94
Петалит	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$	612	612	Не меняется	612
Карбонат калия	K_2CO_3	138	138	K_2O	94
Пирофиллит	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	360	360	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	342

Название	Формула сырья	Молекулярная масса	Эквивалентная масса	Формула после обжига	Масса после обжига
Карбонат натрия	Na_2CO_3	106	106	Na_2O	62
Нитрат натрия	$NaNO_3$	85	107	Na2O	62
Сподумен	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	372	372	Не меняется	372
Карбонат стронция	$SrCO_3$	148	148	SrO	120
Тальк	$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	378	126	$3MgO \cdot 4SiO_2$	360
Оксид олова	SnO_2	151	151	SnO_2	152
Диоксид титана	TiO_2	80	80	TiO_2	80
Мел	$CaCO_3$	100	100	CaO	56
Оксид цинка	ZnO	81	81	ZnO	81
Силикат циркония	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	183	183	Не меняется	183
Оксид циркония	ZrO_2	123	123	ZrO_2	123
Оксид сурьмы	Sb_2O_3	292	292	Sb_2O_3	292
Карбонат бария	$BaCO_3$	197	197	BaO	153
Костная зола	$Ca_3(PO_4)_2$	310	103	CaO	56
Бура	$Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$	382	382	$Na_2O \cdot 2B_2O_3$	202
Борная кислота	$B_2O_3 \cdot 3H_2O$	124	124	B_2O_3	70
Борат кальция	$2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$	412	206	$CaO \cdot 1{,}5B_2O_3$	161
Каолин	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	258	258	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	222

Название	Формула сырья	Молекулярная масса	Эквивалентная масса	Формула после обжига	Масса после обжига
Карбонат кобальта	$CoCO_3$	119	119	CoO	75
Оксид кобальта, черный	Co_3O_4	241	80	CoO	75
Карбонат меди	$CuCO_3$	124	124	CuO	80
Оксид меди	CuO	80	80	CuO	80
Оксид меди, красный	Cu_2O	143	60	CuO	80
Криолит	$Na_3 \cdot AlF_6$	210	420	$3Na_2O \cdot Al_2O_3$	288
Доломит	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$	184	184	$CaO \cdot MgO$	96
Каолин, кальц.	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	222	222	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	222
Хромат железа	$FeCrO_4$	172	172	$FeCrO_4$	172
Бихромат калия	$K_2Cr_2O_7$	294	294	$K_2O \cdot Cr_2O_3$	294
Оксид хрома	Cr_2O_3	152	152	Cr_2O_3	152
ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ примерные формулы					
Калиевый шпат	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	556	556	Не меняется	556
Натриевый шпат	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	524	524	Не меняется	524
Нефелин-сиенит	0,25 K_2O 0,75 Na_2O 1,11 Al_2O_3 4,65 SiO_2	462	462	Не меняется	462

Эквивалентная масса

Колонка с надписью «Эквивалентная масса» относится к молекулярной массе материала, который должен быть взят для получения одной полной единицы оксида, используемой в глазури. В большинстве случаев эквивалентная масса равна молекулярной массе материала. Однако существуют исключения, шесть из них приведены ниже:

Костная зола	$Ca_3(PO_4)_2$
Колеманит	$2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$
Свинцовые белила	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$
Свинцовый сурик	Pb_3O_4
Селитра	KNO_3
Криолит	Na_3AlF_6

Все эти шесть материалов дают при обжиге больше или меньше, чем одну молекулу оксида, который входит в состав глазури. Поэтому молекулярная масса материала была изменена, чтобы получить одну молекулу рассматриваемого оксида. Эта скорректированная или эквивалентная масса может быть определена как масса сырого материала, который необходимо взять, чтобы получить в глазури одну молекулу желаемого оксида в обожженной форме.

Например, свинцовый сурик имеет формулу Pb_3O_4 и молекулярную массу 685. После обжига, он превращается в PbO. Обратите внимание, что в PbO содержится больше атомов свинца по сравнению с атомами кислорода, чем в Pb_3O_4. Также обратите внимание, что в формуле написано Pb_3, что означает три атома свинца. Следовательно, чтобы получить один атом Pb мы должны разделить молекулярную массу красного свинца на три — получается 228.

Со свинцовыми белилами мы должны поступить также. Свинцовые белила имеют формулу $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. При сжигании карбонатные (CO_3) и гидроксидные $(OH)_2$ радикалы теряются, оставляя три PbO. Таким образом, чтобы получить эквивалентную массу свинцовых белил, мы разделим его молекулярную массу 775 на три, что даст 258.

В случае калийной селитры (KNO_3) сырая формула содержит только один атом калия. Так как у оксида калия, K_2O, есть два атома калия, мы должны умножить молекулярную массу сырой калийной селитры 101 на два, чтобы получить эквивалентную массу – 202.

Аналогичная ситуация складывается в случае криолита Na_3AlF_6. Здесь мы хотим получить одну молекулу Al_2O_3. Поскольку криолит содержит только один атом Al, мы должны удвоить его вес. Но это удваивает и Na_3, который после обжига превращается в $3Na_2O$.

Колеманит в качестве сырья удобно записывать $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$. Но надо осторожно обращаться с этой формулой при расчете, потому что в ней есть две единицы кальция; таким образом, формула делится на двое, давая вместо этого одну единицу CaO и полторы единицы B_2O_3. Это снижает массу с 412 до 206

Эквивалентная масса, которая используется в случае этих шести материалов, по общему признанию, является химически не слишком точной. Но это упрощает расчеты, и, если эквивалентная масса из этого источника используется последовательно для всех материалов, то расхождений в расчетах не возникнет.



Формулы полевых шпатов

Формулы полевых шпатов идентичны уже описанной эмпирической формуле Зегера. Щелочи и щелочноземельные металлы сгруппированы в первом столбце, приведенном к единице, а глинозёму и кремнезёму даны значения относительно значений, указанных в первом столбце. В этом случае формула полевого шпата или любого другого материала рассчитывается так же, как и в примере, описанном выше, в котором рецепт глазури преобразовывался в формулу.

Предположим, что полевой шпат исследовали, и обнаружили, что он имеет следующий состав:

SiO_2	66,2
Al_2O_3	18,4
CaO	1,6
K_2O	10,8
Na_2O	2,0

Эти цифры – массы различных оксидов, найденных в конкретном полевом шпате и приведенные к сотне. Они не означают, что на каждые 18,4 молекулы глинозёма приходится 66,2 молекулы кремнезёма, а значат что, что на каждые 18,4 грамма или тонны глинозёма приходится 66,2 грамма или тонны кремнезёма. Целью преобразования анализа, приведенного выше, в формулу является получение относительного количества молекул каждого присутствующего оксида.

Как и в примере с оксидом свинца и кремнезёмом в глазури, мы делим каждый элемент в процентном составе на молекулярную массу оксида, что дает нам молекулярный эквивалент или относительное количество молекул каждого оксида.

	% Содержание		Молекулярная масса		Молекулярный эквивалент
SiO_2	66,2	÷	60	=	1,103
Al_2O_3	18,4	÷	102	=	0,180
CaO	1,6	÷	56	=	0,028
K_2O	10,8	÷	94	=	0,114
Na_2O	2,0	÷	62	=	0,032

Молекулярные эквиваленты теперь могут быть установлены в соответствующих столбцах:

CaO	0,028				
Na_2O	0,032				
K_2O	0,114	Al_2O_3	0,180	SiO_2	1,103
Всего:	**0,174**				

Поскольку сумма первого столбца равна 0,174, это пока что не формула Зегера; и, чтобы привести его к единице, все количества делятся на 0,174, что и приводит к формуле Зегера в ее окончательной форме:

R_2O + RO		**R_2O_3**		**RO_2**	
CaO	0,160				
Na_2O	0,184				
K_2O	0,655	Al_2O_3	1,04	SiO_2	6,39
Всего:	**1,000**				

Теперь у нас есть формула полевого шпата с точки зрения относительного количества молекул различных присутствующих оксидов. Чтобы получить формульную массу полевого шпата, количество каждого оксида, присутствующего в формуле, умножают на молекулярную массу этого оксида, и полученные числа суммируют:

CaO	$0{,}16 \times 56$	$= 89{,}8$
Na_2O	$0{,}184 \times 62$	$= 11{,}40$
K_2O	$0{,}665 \times 94$	$= 61{,}6$
Al_2O_3	$1{,}04 \times 102$	$= 106{,}1$
SiO_2	$6{,}39 \times 60$	$= 383{,}4$
		571,5 формульная масса полевого шпата

Два полевых шпата, которые перечислены в таблице исходных материалов, являются теоретическими или типичными композициями, а не коммерчески доступными материалами. Большинство минералов, встречающихся в природе, не соответствуют точно составу, который был определен как типичный. В случае полевых шпатов только отобранные вручную образцы будут точно соответствовать теоретическому составу. Промышленно добываемые полевые шпаты обычно имеют две или три щелочные составляющие, и пропорция глинозёма и кремнезёма редко бывает идеальной.

Чтобы сделать точный расчет глазури, следует использовать формулу, полученную в результате анализа именно вашего сырья.

Расчет рецепта простой глазури по формуле

Когда в глазури содержатся материалы, в которых содержится более одного оксида — расчет становится несколько более сложным. Например, следующая глазурь, хотя и очень простая, включает в себя глину. Поскольку глина содержит как глинозём, так и кремнезём, она будет служить иллюстрацией метода расчета, когда один материал дает два разных оксида.

$R_2O + RO$	R_2O_3	RO_2
PbO 1	Al_2O_3 0,2	SiO_2 2,5

Опытный керамист понимает, что для этой глазури лучше всего взять свинцовый глёт (оксид свинца), глину (даст оксид алюминия) и кварцевый песок (кремнезём). Задача состоит в том, чтобы определить, сколько из этих материалов использовать для получения соотношения оксидов, указанного в молекулярной формуле. Допустим, для добавления свинца мы выбрали свинцовый глёт. Как и в предыдущих примерах, количество требуемого оксида свинца, 1, умножается на эквивалентную массу глёта, 223, давая 223 части глёта, используемого в рецепте. Глина, используемая для добавления глинозёма, имеет формулу $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ и эквивалентную массу 258.

Взяв 0,2 глинозёма, как указано в формуле, и умножив его на 258, мы получим массу добавляемой глины 51,6. Но с каждой молекулой глинозёма в глине связаны две молекулы кремнезёма. Поэтому, когда мы снабжаем нашу формулу 0,2 глинозёма, мы получаем вместе с ней 0,4 кремнезёма. Это количество частично заполняет количество кремнезё-

ма, указанное в формуле, но все ещё остается 2,1 молекулы кремнезёма, которые нужно восполнить за счет кварцевого песка. Взяв, затем, 2,1, необходимое количество кремнезёма и умножив его на 60, эквивалентную массу кварцевого песка, мы получаем его массу в рецепте — 126.

Арифметика, используемая в этом простом вычислении, станет более понятной, если организовать вычисление в табличной форме. Расположим сверху по горизонтали все оксиды в формуле, а в вертикальном столбце слева сырье, которое будет использоваться для изготовления глазури.

		PbO 1	**Al2O3 0,2**	**SiO_2 2,5**
Свинцовый глёт	1	1		
осталось добавить		0,0		
Глина	0,2		0,2	0,4
ост.			0,0	2,1
Кварцевый песок	2,1			2,1
ост.				0,0

Рецепт

Свинцовый глёт	1 × 223 = 223,0
Глина	0,2 × 258 = 51,6
Кварцевый песок	2,1 × 60 = 126,0

Такая таблица обычно используется для расчета глазурей, чтобы помочь отследить количество различных оксидов в сырье.

Расчет глазури, содержащей глину и полевой шпат

Метод расчета материалов, содержащих в себе более одного оксида, поясним другим примером, включающим глину и полевой шпат. Предположим, нам нужно вычислить рецепт свинцовой глазури со следующей формулой:

$R_2O + RO$	R_2O_3	RO_2
PbO 0,8 K_2O 0,2	Al_2O_3 0,25	SiO_2 2,0

Первым шагом является построение таблицы с оксидами и выбранным сырьем. Как и прежде, оксиды формулы размещены горизонтально вверху, а сырье размещено в вертикальном столбце слева.

Мы начинаем с оксида свинца и добавляем 0,8 свинцовых белил. Затем оксид калия, K_2O, добавляем в составе 0,2 калиевого полевого шпата (ортоклаза). В этом случае, для простоты расчета, мы использовали теоретический состав ортоклаза, как показано в таблице сырья, даже если такой материал коммерчески недоступен. С 0,2 полевого шпата мы получаем 0,2 всех составляющих полевого шпата, который имеет формулу

$$1K_2O \cdot 1Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$$

Это добавляет к формуле 0,2 K_2O (1×0,2) 0,2 для Al_2O_3 (1 × 0,2) и 1,2 для SiO_2 (6×0,2), эти количества подставляем в таблицу.

	PbO 0,8	K_2O 0,2	Al_2O_3 0,25	SiO_2 2,0
Свинцовые белила 0,8	0,8			
	0,0			
Калиевый шпат 0,2		0,2	0,2	1,2
		0,0	0,05	0,8
Глина 0,05			0,05	0,1
			0,0	0,7
Кварцевый песок 0,7				0,7
				0,0

Следующий этап — выяснить, сколько глинозёма и кремнезёма ещё нужно добавить в глазурь. Это определяется путем вычитания количества, полученного с полевым шпатом, из количества, требуемого по формуле, а именно, 0,05 оксида алюминия и 0,8 оксида кремния. Остаток глинозёма добавляем с глиной ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Как и в предыдущем примере, 0,05 глины содержит вдвое больше SiO_2, или 0,1. Вычитание этого количества из оставшегося кремнезёма дает 0,7, — это количество кремнезёма, которое должно быть добавлено с кварцевым песком.

Молекулярные эквиваленты, полученные с помощью этой процедуры, теперь умножаются на эквивалентные веса сырьевых материалов. И мы получили рецепт глазури.

Свинцовые белила	0,8	×	258	=	206,4
Ортоклаз	0,2	×	556	=	111,2
Глина	0,05	×	258	=	12,9
Кварцевый песок	0,7	×	60	=	42,0

Независимо от того, насколько сложна глазурь или сколько в ней материалов, которые содержат два или более оксидов, применяется процедура, приведенная в приведенном выше примере. Прежде чем привести более сложный пример расчета, перечислим следующие этапы расчета рецепта глазури по формуле:

1. Сначала строится таблица, как в предыдущих примерах, которая позволяет отслеживать количества компонентов по мере их добавления. И позаботимся в первую очередь об оксидах из первой колонки формулы Зегера, которые содержатся в сырье по отдельности: свинце, барии, цинке.

2. Затем заполняются оксиды из первой колонки, которые поступают из материалов, содержащих в себе более одного оксида.

3. Далее рассчитывается полевой шпат.

4. Оставшийся глинозём добавляется в составе глины.

5. И, наконец, сколько кремнезёма остается добавить в составе кварцевого песка, после добавления полевого шпата и глины.



Выбор сырья для глазури

Тот, кто не очень хорошо знаком с глазурными материалами, может быть озадачен тем, какое сырье использовать для приготовления глазурей. Должен ли, например, натрий добавляться в составе буры или полевого шпата? Следующие общие правила могут прояснить причины выбора в большинстве случаев:



1. Растворимых материалов избегают, а глазурь по возможности насыщают нерастворимым натуральным сырьем или фриттами.

2. Используется как можно меньше материалов.

3. Использование натурального сырья, содержащего два оксида, должно быть предпочтительным по сравнению с добавлением двух оксидов в отдельной форме. Например, лучше добавить в содержащую кальций и магний глазурь доломит, который содержит оба этих оксида, чем добавить мел и карбонат магния.

4. Глинозём добавляется в виде глины или полевого шпата

5. Диоксид кремния, который все ещё необходим после добавления глины и полевого шпата, добавляется в виде кварцевого песка.

Очевидно, что формула глазури может быть удовлетворена сырьем по-разному. Например, та же формула свинцовой глазури может быть составлена из свинцового сурика или свинцовых белил. И, несмотря на то, что количество и тип оксидов будут одинаковыми, две глазури могут иметь неодинаковую температуру созревания или разнящиеся характеристики. Другими словами, различные виды сырья влияют на глазурь, даже если дают одинаковые оксиды в готовой глазури. Это связано с характеристиками плавления различных материалов и их взаимодействием во время плавления. Оксиды, которые добавляются в глазурь в форме естественно комбинированных материалов, таких как полевые

шпаты, вызовут более низкую температуру плавления, чем если бы те же оксиды были добавлены в глазурь в составе отдельных материалов. Выбор сырья имеет решающее значение при изготовлении глазури, и если необходимо точно дублировать глазурь, необходимо знать не только формулу, но и состав замеса.



Расчет более сложной глазури

Теперь приведем пример расчета ещё более сложной глазури. Предположим, мы хотим получить рецепт глазури, формула которой:

$R_2O + RO$		R_2O_3		RO_2	
PbO	0,5	Al_2O_3	0,25	SiO_2	2,8
CaO	0,2	B_2O_3	0,15		
K_2O	0,2				
MgO	0,1				

Изучая эту формулу, можно заметить, что несколько оксидов в ней могут быть обеспечены материалами, которые содержат более одного оксида. B_2O_3 может обеспечиваться колеманитом, так как в формуле также присутствует CaO. MgO — тальком, поскольку этот материал дает MgO и SiO_2. K_2O лучше всего добавить в составе полевого шпата. Логичным выбором материалов будут свинцовые белила, полевой шпат, колеманит, мел, тальк, глина и кварцевый песок.

Как и прежде, мы сделали таблицу, которая показывает оксиды, которые требуются в глазури, и сырье, которое было выбрано для заполнения формулы. Расчет приведен ниже:

	PbO	CaO	B_2O_3	K_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2
	0,5	0,2	0,15	0,2	0,1	0,25	2.80
Свинцовые белила 0,5	0,5						
	0,0						
Колеманит 0,1		0,1	0,15				
		0,1	0,00				
Мел 0,1							
Тальк 0,03					0,1		0,132
					0,0		2,668
Шпат 0,2				0,2		0,2	1,2
				0,0		0,05	1,47
Глина 0,05						0,05	0,10
						0,00	1,37
Кварц 1,37							1,37
							0,00

В этом расчете есть новые проблемы. Ясно, как было получено 0,5 свинца. Но когда мы подходим к колеманиту, возникает вопрос: сколько колеманита мы должны использовать, чтобы добавить 0,15 молекулы B_2O_3, требуемой в формуле. Формула колеманита, CaO – 1, B_2O_3 – 1,5, будет содержать в полтора раза больше B_2O_3, чем CaO. Чтобы получить требуемые 0,15 B_2O_3, мы должны разделить формулу колеманита на 10, что составляет одну десятую от 1,5 — количества B_2O_3 в формуле материала. Мы умножаем колеманит на 0,1, что, конечно же, равно делению его на 10.

Такая ситуация часто возникает при расчете. Мы должны разделить формулу какого-нибудь материала так, чтобы получить желаемую долю какого-либо одного присутствующего оксида. В этом случае количество B_2O_3 определяет количество колеманита, который должен быть помещен в глазурь, поскольку весь B_2O_3 должен поступать из колеманита. Чтобы найти количество колеманита, который даст правильное количе-

ство B_2O_3, мы разделим количество, которое требуется в формуле, на количество, которое содержится в материале. Получим:

$$\frac{0{,}15\ B_2O_3\ \text{(Требуется в формуле)}}{1{,}5\ B_2O_3\ \text{(Содержится в колеманите)}} = 0{,}1$$

Количество колеманита, в котором содержится 0,15 B_2O_3

Определив, сколько колеманита можно использовать, а именно 0,1, мы затем умножим все оксиды в колеманите на 0,1 и разместим ответы в таблице. Получаем 0,1 для CaO ($0{,}1 \times 1 = 0{,}1$) и 0,15 для B_2O_3 ($0{,}1 \times 1{,}5$). Затем добавляется мел, чтобы позаботиться об оставшемся CaO.

Далее мы подходим к MgO, который добавляем с тальком. Формула талька $3MgO \cdot 4SiO_2$; Итак, опять же, мы должны найти коэффициент количества для талька, который затем умножается на формулу талька и дает 0,1 MgO. Следуя приведенной выше процедуре, получаем:

$$\frac{0{,}1\ \text{(MnO требуется в формуле)}}{3\ \text{(MnO содержится в тальке)}} = 0{,}033$$

Необходимое количество талька

Умножив теперь все оксиды в тальке на 0,033, мы получим $0{,}033 \times 3 = 0{,}099$, округляем до 0,1 MgO, и $0.033 \times 4 = 0{,}132\ SiO_2$.

Практическое правило для определения количества материала для использования может быть записано так:

$$\frac{\text{Сколько вещества требуется в формуле}}{\text{Сколько вещества содержится в материале}} = \text{Необходимое количество материала}$$

После того, как мы вычтем количество кремнезёма, которое было получено с помощью талька, мы продолжим считать так же, как и в предыдущем примере. Останется умножить каждую из цифр, полученных для сырья, на эквивалентную массу для получения рецепта глазури:

Полевой шпат	0,200	×	556	=	111,2
Свинцовые белила	0,500	×	258	=	129,0
Колеманит	0,100	×	206	=	20,6
Мел	0,100	×	100	=	10,0
Тальк	0,033	×	378	=	12,4
Глина	0,050	×	258	=	12,9
Кварцевый песок	1,370	×	60	=	81,6



Расчет с использованием сложного полевого шпата

Теперь приведем пример расчета глазури, которая включает конкретный полевой шпат, точная формула которого была определена химическим анализом и преобразована в молекулярную формулу. Задача состоит в том, чтобы рассчитать состав замеса следующей глазури:

$R_2O + RO$	R_2O_3	RO_2
K_2O 0,243 CaO 0,600 MgO 0,157	Al_2O_3 0,35	SiO_2 3,5

Формула "Букингемского полевого шпата":

$R_2O + RO$	R_2O_3	RO_2
CaO 0,26 K_2O 0,74	Al_2O_3 1,026	SiO_2 6,34

Формульный вес: 571

В этом примере видно, что K_2O, CaO, Al_2O_3 и SiO_2 будут поставляться полевым шпатом. Остальная часть формулы может быть составлена из карбоната магния, доломита, или талька, чтобы внести MgO, и из глины, и кварца, чтобы добавить оставшийся глинозём и кремнезём.

Таблица, построенная для упрощения расчетов:

	K_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2
	0,243	0,600	0,157	0,350	3,50
Букингемский шпат 0,33	0,243	0,860		0,338	1,99
	0,000	0,514		0,012	1.51
Доломит 0,157		0,157	0,157		
		0,357	0,000		
Мел 0,357		0,357			
		0,000			
Глина 0,12				0,012	0,024
				0,000	1,486
Кварц 1,486					1,486
					0,000

Чтобы выяснить, сколько Букингемского полевого шпата может быть использовано в этой формуле, необходимое количество K_2O — 0,243 делим на 0,74 — количество K_2O в полевом шпате. Это соответствует методу, описанному в предыдущей задаче: делению количества оксида, необходимого в формуле, на количество, которое поставляется сырьем.

В этом случае ответ таков:

$$\frac{\text{0,243 } K_2O \text{ требуется в формуле}}{\text{0,74 } K_2O \text{ содержится в шпате}} = 0{,}33$$

молекулярного эквивалента полевого шпата необходимо использовать

Каждый оксид в формуле полевого шпата теперь умножаем на полученную нами цифру 0,33 и результаты записываем в таблицу в соответствующем столбце. Затем добавляем MgO за счет доломита, который приносит с собой равное количество CaO.

Оставшийся CaO добавляем за счет мела, и в завершении добавляем глину и кварцевый песок. Рецепт рассчитываем как обычно, умножая молекулярные эквиваленты различных материалов на их эквивалентные массы:

Букингемский шпат	0,330	× 571	=	177,43
Доломит	0,157	× 184	=	28,88
Мел	0,357	× 100	=	35,7
Глина	0,012	× 258	=	3,09
Кварцевый песок	1,486	× 60	=	89,2



Пример определения формулы глазури по рецепту

Теперь выведем формулу глазури из рецепта. Предположим, что мы используем глазурь со следующим составом, и мы хотим знать, какова ее формула:

Букингемский шпат	45
Колеманит	10
Тальк	10
Доломит	10
Мел	5
Оксид цинка	5
Глина	5
Кварц	30

Чтобы найти формулу этой комбинации сырья, мы начнем с деления количества каждого материала на его эквивалентный вес.

Букингемский шпат	45 ÷ 571 = 0.078
Колеманит	10 ÷ 206 = 0,048
Тальк	10 ÷ 378 = 0,026
Доломит	10 ÷ 184 = 0,054
Мел	5 ÷ 100 = 0,05
Оксид цинка	5 ÷ 81 = 0,061
Глина	5 ÷ 258 = 0,019
Кварц	30 ÷ 60 = 0,5

Затем строим таблицу и располагаем молекулярные эквиваленты различных материалов в вертикальном столбце слева. По верху горизонтально располагаем оксиды, которые содержатся в сырье. Затем молекулярный эквивалент каждого сырья умножается на количество каждого оксида в его формуле, а ответ публикуется в соответствующей колонке.

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	ZnO	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2
Букингемский шпат 0,078	0,057	0,02				0,079		0,494
Колеманит 0,048			0,048				0,702	
Тальк 0,026				0,078				0,104
Доломит 0,054			0,054	0,054				
Мел 0,05			0,05					
Оксид цинка 0,061					0,061			
Глина 0,019						0,019		0,038
Кварц 0,5								0,5
Всего:	**0,057**	**0,02**	**0,152**	**0,132**	**0,061**	**0,098**	**0,072**	**1,136**

Приводим полученные результаты к формуле Зегера:

K_2O	0,057				
Na_2O	0,020				
CaO	0,152	Al_2O_3	0,098		
MgO	0,132	B_2O_3	0,072	SiO_2	1,136
ZnO	0,061				
Всего:	**0,422**				

Приведем все к единице путем деления каждого числа в формуле на сумму чисел в первом столбце, что дает нам окончательную формулу:

$R_2O + RO$		R_2O_3		RO_2	
K_2O	0,132	Al_2O_3	0,23	SiO_2	2,69
Na_2O	0,047	B_2O_3	0,17		
CaO	0,360				
MgO	0,312				
ZnO	0,144				
Всего:	**1,000**				

Этапы расчета формулы по рецепту:

1. Разделите количество каждого материала на эквивалентную массу этого материала.

2. Постройте таблицу со всеми оксидами, содержащимися в материалах, расположенных горизонтально сверху, и сырьем по вертикали слева.

3. Умножьте молекулярный эквивалент каждого сырья, определенного на первом этапе, на количество каждого оксида в его формуле и поместите ответы в соответствующие столбцы.

4. Приведите результаты к формуле Зегера

5. Приведите формулу к единице, разделив все величины в ней на сумму чисел в первом столбце.

Сравнение глазурей

Очень трудно сравнить два рецепта глазури, потому что в перечне сырья не указывается относительное количество присутствующих оксидов. А именно пропорции содержания оксидов и определяют свойства глазури. Зато формулы глазурей сравнивать легко.

Например, сравним два рецепта глазури на Δ9 конус.

Рецепт А	
Натриевый шпат	52,2
Букингемский шпат	42,8
56 шпат	93,9
Доломит	18,8
Тальк	30,2
Мел	45,0
Оксид цинка	2,0
Глина	30,9
Кварцевый песок	74,1

Рецепт Б	
Букингемский шпат	149
Доломит	46
Мел	25
Глина	25,8
Кварцевый песок	120

На самом деле, глазурь А является полупрозрачной, сатиновой глазурью, а глазурь Б непрозрачной и сильно матовой. Но в показанных рецептах это различие довольно сложно увидеть, тем более что в этом случае рецепты не указываются в процентах. Можно только догадываться, сколько процентов оксида кальция или магния в процентном отношении содержится в обеих глазурях.

Формулы этих глазурей выглядят так:

Рецепт А

$R_2O + RO$	R_2O_3	RO_2
KNaO 0,275 CaO 0,565 MgO 0,135 ZnO 0,025	Al_2O_3 0,45	SiO_2 3,75

Рецепт Б

$R_2O + RO$	R_2O_3	RO_2
K_2O 0,25 CaO 0,50 MgO 0,25	Al_2O_3 0,38	SiO_2 3,8

Сразу становятся видны относительные количества различных оксидов и мы можем сравнить их. Становится ясно, что главное различие между двумя глазурями это большее количество MgO в глазури Б.

А из-за того, что в глазури А больше KNaO, ZnO и CaO, она более легкоплавкая, несмотря на то, что в ней содержится больше Al_2O_3, чем в глазури Б.

Точка плавления глазури

Существуют три состояния вещества: твердое, жидкое и газообразное. Если нагревать твердые вещества, то они сначала растают, превращаясь в жидкость, а затем испарятся превращаясь в газ (как, например, лед, сначала становится водой, а потом паром).

Когда два материала смешаны, их температура плавления часто бывает ниже, чем у каждого из материалов по отдельности (например, молочный шоколад плавится при более низкой температуре, чем обычный темный шоколад).

Это и происходит, когда кремнезём и глинозём смешиваются в глазури. Температура плавления кремнезёма составляет 1710 °C, а глинозёма — 2050 °C. Когда смешивают 10% глинозёма и 90% кремнезёма, их температура плавления составляет всего 1545 °C. Эта пропорция двух оксидов, при которой достигается самая низкая температура плавления называется точкой эвтектики. Все остальные соотношения кремнезёма и глинозёма имеют более высокие температуры плавления.

Свойство комбинации материалов иметь более низкую температуру плавления, чем у любого из материалов, составляющих комбинацию, имеет большое значение при производстве глазури, поскольку оно позволяет изготавливать смеси текучих сред из комбинаций тугоплавких оксидов.

Состав глазури должен контролироваться таким образом, чтобы на нужной температуре глазурь плавилась и растекалась по поверхности посуды. Эта точка плавления контролируется (а) типами оксидов, присутствующими в глазури, и (б) относительным количеством этих оксидов.

Температуру плавления можно снизить добавляя флюсы, которые формируют свою собственную эвтектическую точку с кремнезёмом и глинозёмом. Например 23.3% оксида кальция, 14,75% оксида алюминия

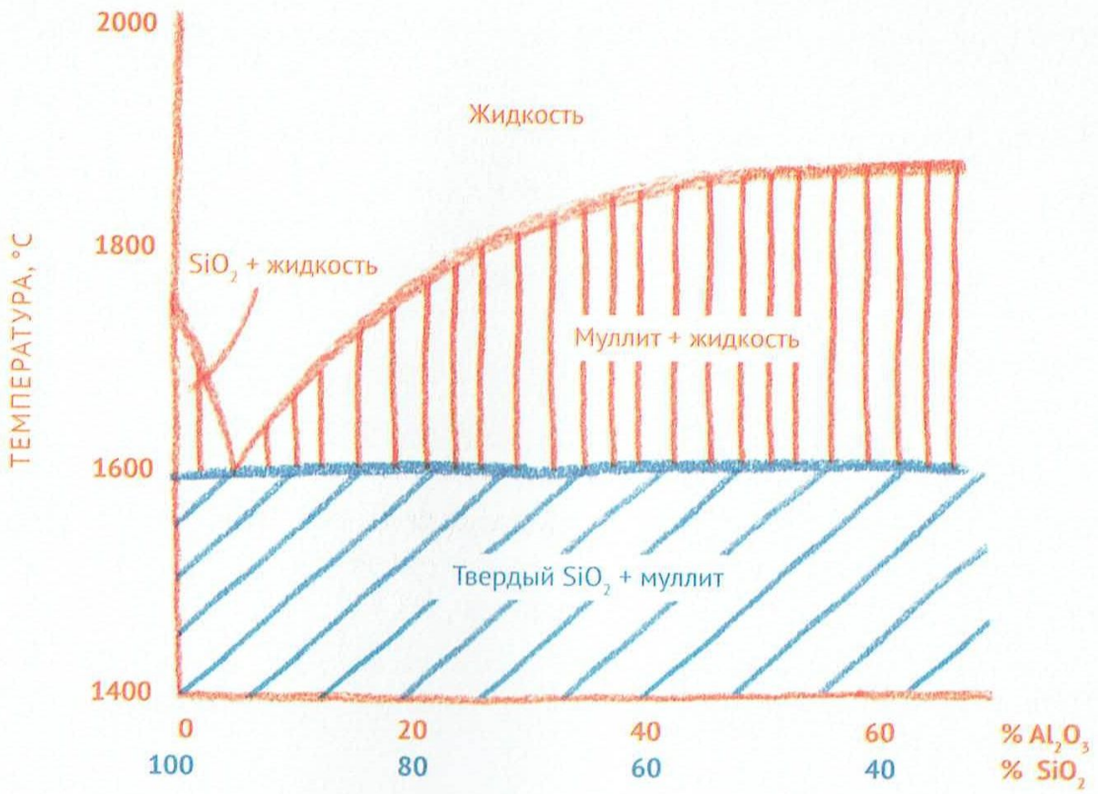


Рисунок №28

Диаграмма показывает, как с повышением температуры изменяет свое состояние глазурь в зависимости от соотношения глинозёма и кремнезёма в составе смеси. Сверху жидкое состояние, твердая смесь внизу, а между ними зона разжижения, отмеченная красным.

и 62% кремнезёма плавятся при 1170°С. На практике плавление происходит не строго при достижении этой температуры, а в некотором диапазоне.

Чтобы получить прозрачную глазурь, смешивают кремнезём, мел, полевой шпат и глину. Эти компоненты постепенно расплавляются и оксиды начинают реагировать друг с другом. Глинозём соединяется с кремнезёмом, образуя муллит. Оксид кальция реагирует с кремнезёмом образуя волластонит. Глинозём, кремнезём и оксид кальция вместе формируют анортит (кальциевый полевой шпат). Точно предсказуемая

Щелочные	Формула	Температура, °C
Калий	$K_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO_2$	695
Натрий	$Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO$	732
Литий	$Li_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO$	975
Щелочноземельные		
Кальций	$CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO$	1170
Барий	$BaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO$	1250
Магний	$MgO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO$	1355
Стронций	$SrO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO$	1400

Таблица №3

Точки эвтектики для систем Кремнезём – Глинозём – Флюс.

эвтектическая точка плавления образуется только тогда, когда минералы анортит, волластонит (силикат кальция) и высокотемпературный кварц успеют сформироваться и смешаться друг с другом в необходимой пропорции.

Плавление вызывается взаимодействием различных оксидов друг с другом при воздействии тепла. Поскольку большинство глазурей содержит много разных оксидов, то реакции, связанные с плавлением материалов в стекле, являются сложными, и трудно предсказать точную температуру, при которой любая конкретная комбинация материалов глазури будет плавиться. Однако формула глазури дает возможность прогнозирования точки плавления глазури с точностью до двух конусов.

Точку плавления глазури можно снизить если:

1. Увеличить количество щелочных оксидов — натрия, калия и лития.

2. Увеличить количество оксида бора.

3. Уменьшить количество кремнезёма и глинозёма, потому что меньшее их количество флюсы расплавят быстрее.

4. Уменьшить количества слабых флюсов, таких как оксид магния и бария, в пользу более активных флюсов.

5. Добавить окрашивающие оксиды железа, кобальта или меди, которые сами по себе являются активными флюсами.

6. Измельчать материалы более тонко или вводить оксиды в виде фритты, а не в сыром состоянии. Это может снизить температуру плавления глазури.

Точку плавления глазури можно поднять, если делать все это наоборот.

Температура плавления любой глазури должна быть известна до использования. Глазурь, подходящая для более низких диапазонов температур, не подойдёт для высоких.



Флюсующее действие оксидов

Таблица №4 показывает приблизительный температурный диапазон флюсов, которые обычно используются в глазурях. Каждый из этих оксидов, конечно, имеет свою определенную температуру плавления. Например, MgO имеет температуру плавления 2800 °C, в то время как PbO плавится при 886 °C. Однако следует помнить, что в сочетании с другими оксидами, даже материал, который сам по себе имеет очень высокую температуру плавления, может функционировать как флюс.

Таблица показывает, при какой температуре оксиды могут быть полезны в качестве флюса. Пунктирная часть линии показывает диапазон температур, при котором оксид будет менее полезным, но применимым. Температурный диапазон этих флюсов может быть обобщен следующим образом:

1. Оксиды щелочных металлов Li_2O, K_2O и Na_2O используются в качестве флюсов во всем диапазоне температур. Эти оксиды являются очень мощными флюсами.

2. Щелочно-земельные CaO, MgO и BaO являются активными флюсами только на высоких температурах, и ниже Δ4 они могут скорее тормозить плавление, чем способствовать ему.

3. Оксид цинка полезен в качестве флюса от Δ1 до самых высоких температур. Используемый в небольших количествах, он может выполнять функцию катализатора, способствующего расплавлению других оксидов.

4. Оксид свинца является активным флюсом от самых низких температур до примерно пятого конуса. Выше этой температуры, свинец становится все более летучим и не используется. Не подходит для студийной керамики из-за высокой токсичности.

ОРИЕНИРОВОЧНЫЙ ДИАПАЗОН ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФЛЮСОВ В ГЛАЗУРИ

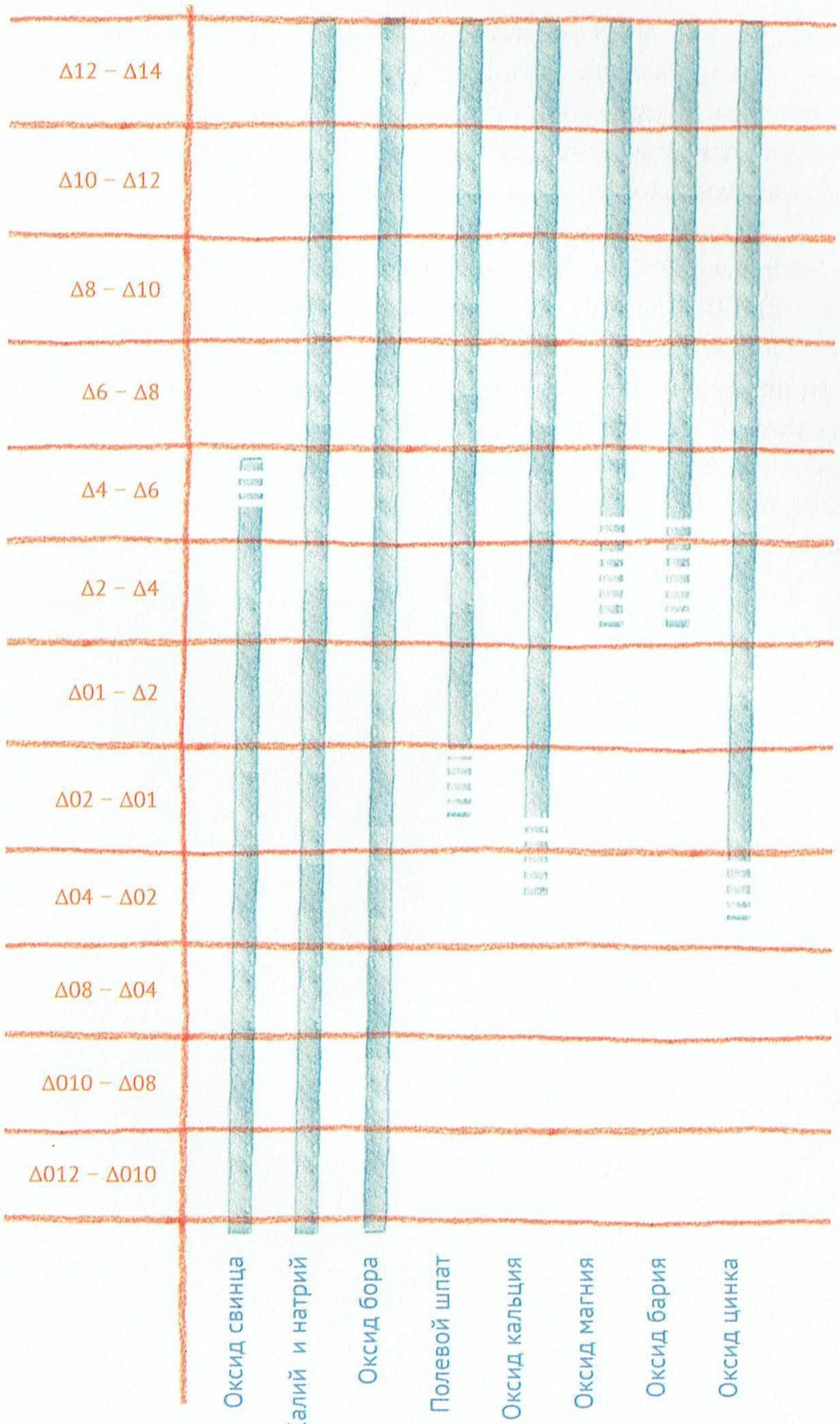


Таблица №4

На рисунке №29 показано приблизительное количество различных флюсующих оксидов, которые применяются в глазурях с разными температурами созревания. Она очень приблизительна, поскольку не учитывает взаимодействие между оксидами, которое фактически является определяющим фактором при плавлении глазури.

Например, PbO — для глазури, созревающей на Δ04 может содержаться около 0,7 свинца. Но если бы в глазури присутствовал ещё и B_2O_3, количество свинца было бы намного меньше. График показывает, что при повышении температуры более активные флюсы — свинец, натрий и калий — должны присутствовать в уменьшающихся количествах, а количество менее активных, кальция и магния — наоборот увеличивается. Напомним ещё раз, что этот график очень неточный и может использоваться только в качестве приблизительного руководства.



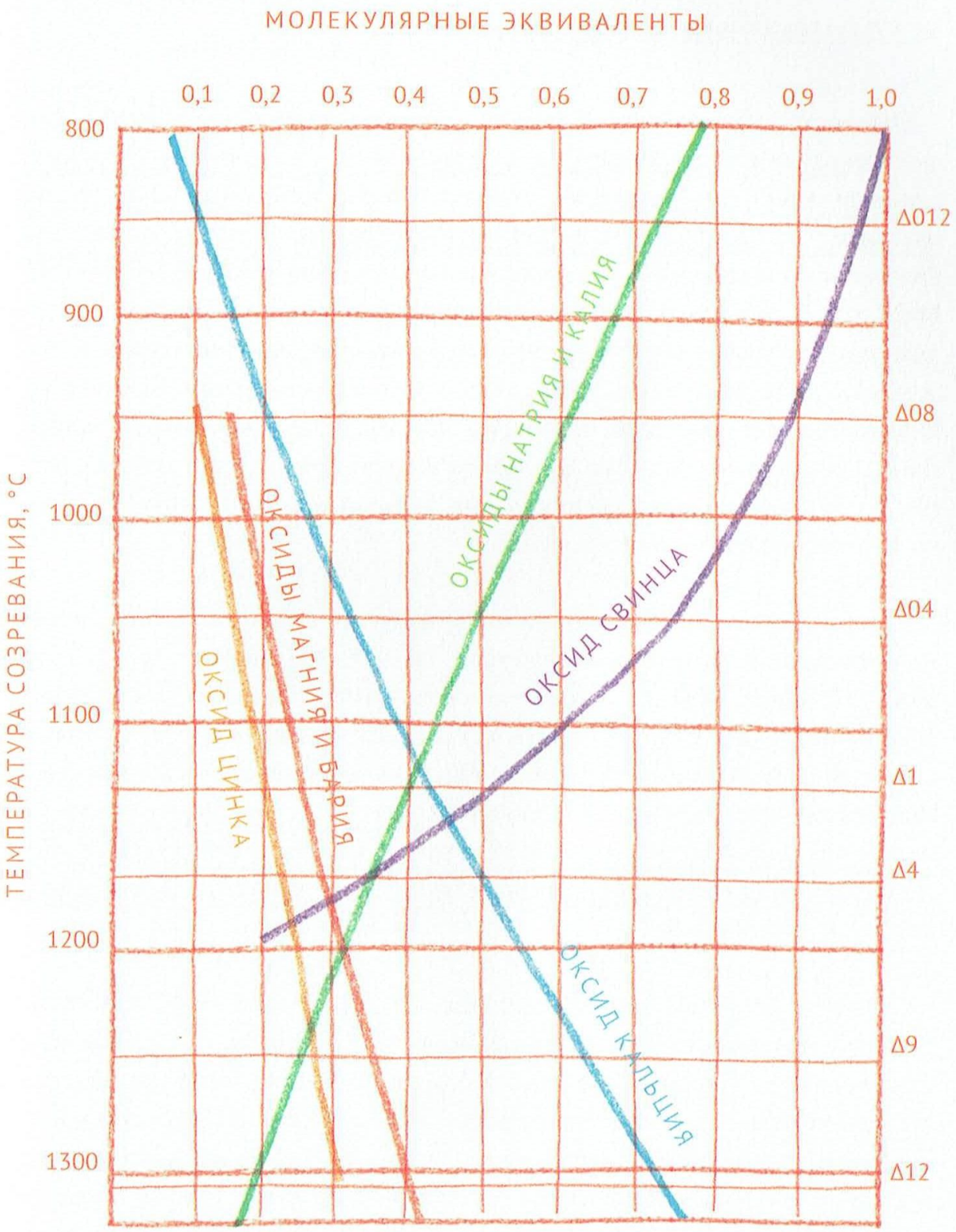


Рисунок №29

Приблизительное количество различных флюсующих оксидов, которые применяются в глазурях с разными температурами созревания.

Количество кремнезёма и глинозёма в глазури

Количество кремнезёма и глинозёма очень важно для глазури, поскольку количество кремнезёма по отношению к количеству всех флюсов определяет температуру ее плавления. Количество глинозёма всегда оказывает существенное влияние на поверхность и текстуру глазури. График на рисунке №30, построенный аналогично графику на рисунке №29, показывает вероятные количества кремнезёма и глинозёма, которые содержатся в глазури с различными температурами созревания. Количество этих двух оксидов увеличивается с повышением температуры. Однако следует отметить, что между высоко- и низкотемпературными глазурями больше сходства в отношении количества присутствующего диоксида кремния и оксида алюминия, чем в отношении состава колонки RO и количества оксидов в ней.

Относительное количество кремнезёма и глинозёма является довольно постоянным на всех температурах. Из диаграммы будет видно, что даже в глазури с самой низкой температурой количество кремнезёма обычно не падает ниже одного молекулярного эквивалента, и что даже в глазури с самой высокой температурой количество глинозёма не превышает один молекулярный эквивалент. Избыток кремнезёма в глазури делает её слишком термостойкой и может привести к девитрификации. Недостаточное количество кремнезёма сделает глазурь мягкой и склонной к растрескиванию.

Слишком большое количество глинозёма приведет к тому, что глазури будут недожигаться и станут грубыми, матовыми, непрозрачными и шершавыми, в то время как недостаток глинозёма приведет к тому, что глазурь начнет стекать с вертикальных поверхностей. Количество кремнезёма и глинозёма зависит от того, какие ещё оксиды присутствуют в глазури и в каком количестве. Если в глазури присутствует большое количество мощного флюса, то количество кремнезёма и глинозёма может быть выше. Поскольку кремнезём и глинозём придают важные для глазурей свойства твердости и долговечности, они вводятся в максимально больших количествах.

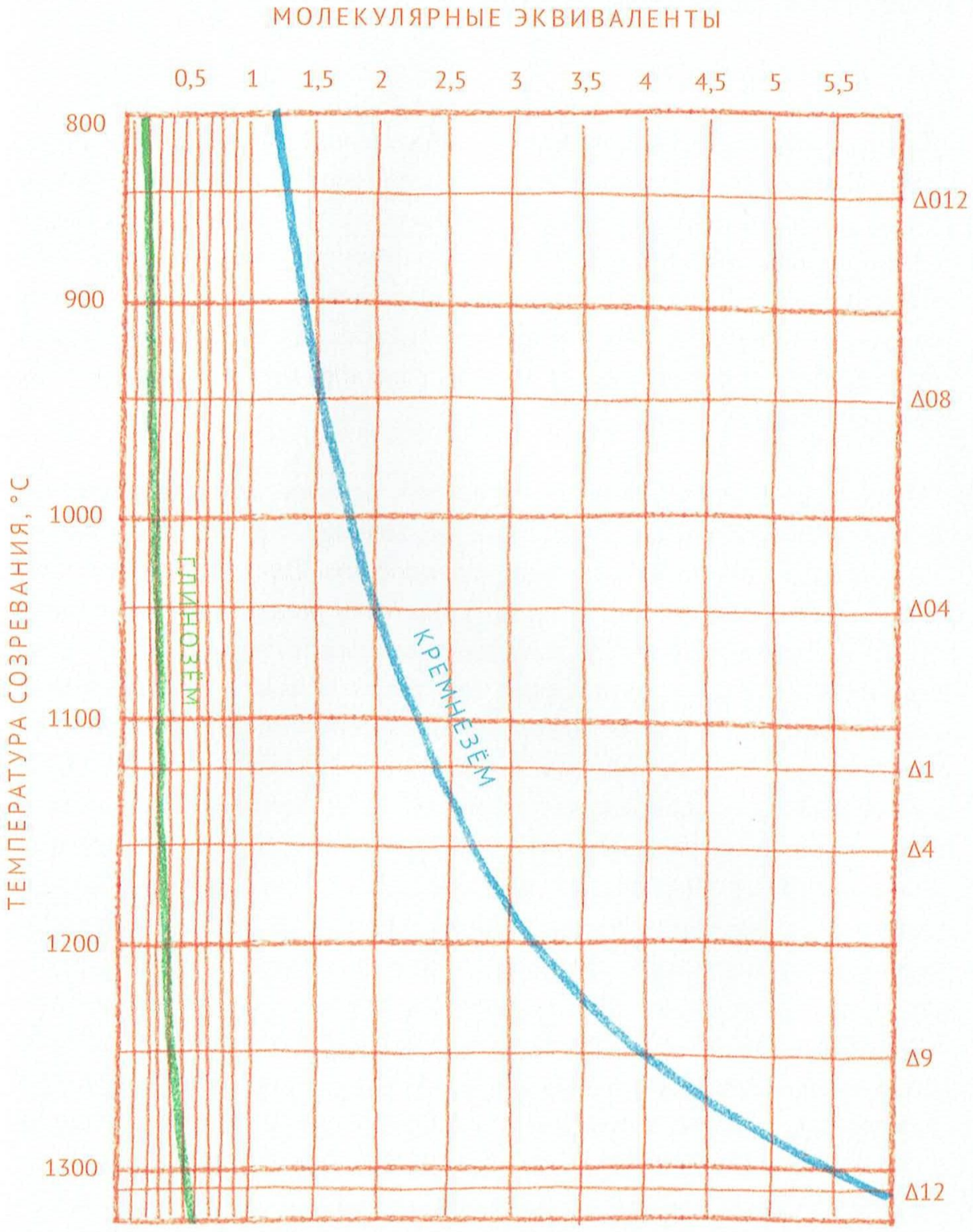


Рисунок №30

Вероятные количества кремнезёма и глинозёма, которые содержатся в глазури с различными температурами созревания.

Предельные значения

Глазури должны быть надежными, стабильными, долговечными, предсказуемыми, хорошо окрашиваемыми, устойчивыми к выщелачиванию. Они не должны покрываться пузырями и сбориться и так далее. Теоретически невозможно придумать правила, соблюдая которые всегда можно добиваться наилучшего результата в достижении конкретных свойств глазури. Это связано с тем, что меры, необходимые для достижения этих свойств, часто противоречат друг другу и должны быть сбалансированы и рационализированы.

Однако предельные формулы оказались ценным средством для выявления подозрительных глазурей и объяснения очевидных недостатков стабильности, твердости и других проблем. Предельные формулы можно найти во многих учебниках, и они были разработаны опытными специалистами в качестве руководства для разработки хорошо расплавляющихся и долговечных глазурей (однако не обязательно устойчивых к выщелачиванию). Как правило, это не просто «средний рецепт», рассчитанный по большому количеству рабочих рецептов. Количество каждого оксида было установлено с учетом истории испытаний и производства, а также того, что известно о нем и его взаимодействии с другими оксидами. Некоторые оксиды повышают твердость, другие ускоряют плавление, сопротивляются выщелачиванию, матируют поверхность, уменьшают тепловое расширение. Например, оксид, который способствует твердости глазури, не обязательно способствует химической стабильности и наоборот. Использование предельных значений, по общему признанию, является вопросом доверия и веры. Тем не менее, если у вас есть глазурь, которая не вписывается в предельные диапазоны, тогда вы должны иметь четкое понимание, почему она именно такая.

Это правда, что предельные значения не отражают всю сложность искусства составления глазурей и глазурной химии. Однако начинающим следует придерживаться консервативного подхода. Когда вы смотрите на таблицу предельных значений, представьте себе, что это советы специалиста по промышленному производству глазури с многолетним опытом.

Стоит ли их игнорировать?

Приведем пример одной из таких таблиц, в которой описаны предельные значения компонентов базовых глазурей. Предельные значения по Грину и Куперу:

Оксид	Δ04	Δ6	Δ10
CaO	0–0,3	0–0,55	0–0,7
ZnO	0–0,18	0–0,3	0–0,36
BaO	0–0,28	0–0,4	0–0,475
MgO	0–0,3	0–0,325	0–0,34
KNaO	0–0,525	0–0,375	0–0,3
Li_2O	0–0,2	–	–
SrO	–	–	–
B_2O_3	0–1,0	0–0,35	0–0,225
Al_2O_3	0,1–0,45	0,28–0,65	0,45–0,825
SiO_2	1,375–3,15	2,4–4,7	3,5–6,4

Если даже вы никогда не пекли хлеб, то всё равно понимаете, что в его рецептуре есть некоторые ограничения, например одна чайная ложка дрожжей это хорошо, а один стакан — нет. Аналогично, если в формуле глазури содержится слишком много каких-то ингредиентов (такое часто случается с марганцем, барием, литием, флюсами) или слишком мало (это больше относится к SiO_2 или Al_2O_3), то есть повод насторожиться. Декоративные или реактивные глазури часто не соответствуют предельным значениям. Кристаллические глазури, например часто не содержат глинозёма, но никто не ожидает, что они будут безопасны для пищевых продуктов, устойчивыми к истиранию и идеально подходить для глины.

Помните, что альтернатива предельным значениям — это отсутствие правил или, что ещё хуже, усреднение формул по непроверенным рецептам из учебников. Будьте осторожны, когда дело доходит до производства посуды, которую люди хотят видеть долговечной и безопасной.

График Сталла

График Сталла составлен в 1912 году. С его помощью прогнозируют поведение глазури, основываясь на её формуле. Чтобы взглянуть на химический состав глазури, нам необходимо рассчитать её объединенную молекулярную формулу Зегера.

Формула Зегера определяет пропорцию между стеклообразователями и флюсами. Как только мы составим формулу глазури, мы можем нанести ее на график Сталла, и узнать, как поведет себя наша глазурь, даже до того, как мы поместим ее в печь.

На графике Сталла по оси X располагается количество диоксида кремния в глазури, а по оси Y количество оксида алюминия. При этом пропорциональное соотношение щелочных флюсов к щелочноземельным в глазури остается постоянным.

Флюсы из щелочных металлов или R_2O, находятся в первом столбце периодической таблицы — это литий, натрий и калий. Щелочноземельные, или RO, в основном находятся во втором столбце периодической таблицы — это магний, кальций, стронций, барий и цинк. Эти два типа флюсов работают вместе. Щелочные флюсы начинают плавление, а щелочноземельные контролируют плавление. В формуле Зегера сумма флюсов всегда равна единице.

Мы можем рассортировать флюсы и посмотреть, сколько в глазури щелочных, а сколько щелочноземельных. Обычно это записывается как соотношение R_2O : RO.

Исследования показали, что соотношение флюсов 0,3 : 0,7 обеспечивает максимальную долговечность глазури. Именно это соотношение флюсов Сталл использовал в своих исследованиях. 0,3 молекулы оксида натрия, и 0,7 молекулы оксида кальция. При постоянном соотношении флюсов, он изменял количество кремнезёма и глинозёма, чтобы сделать пробники глазури для каждой точки на графике.

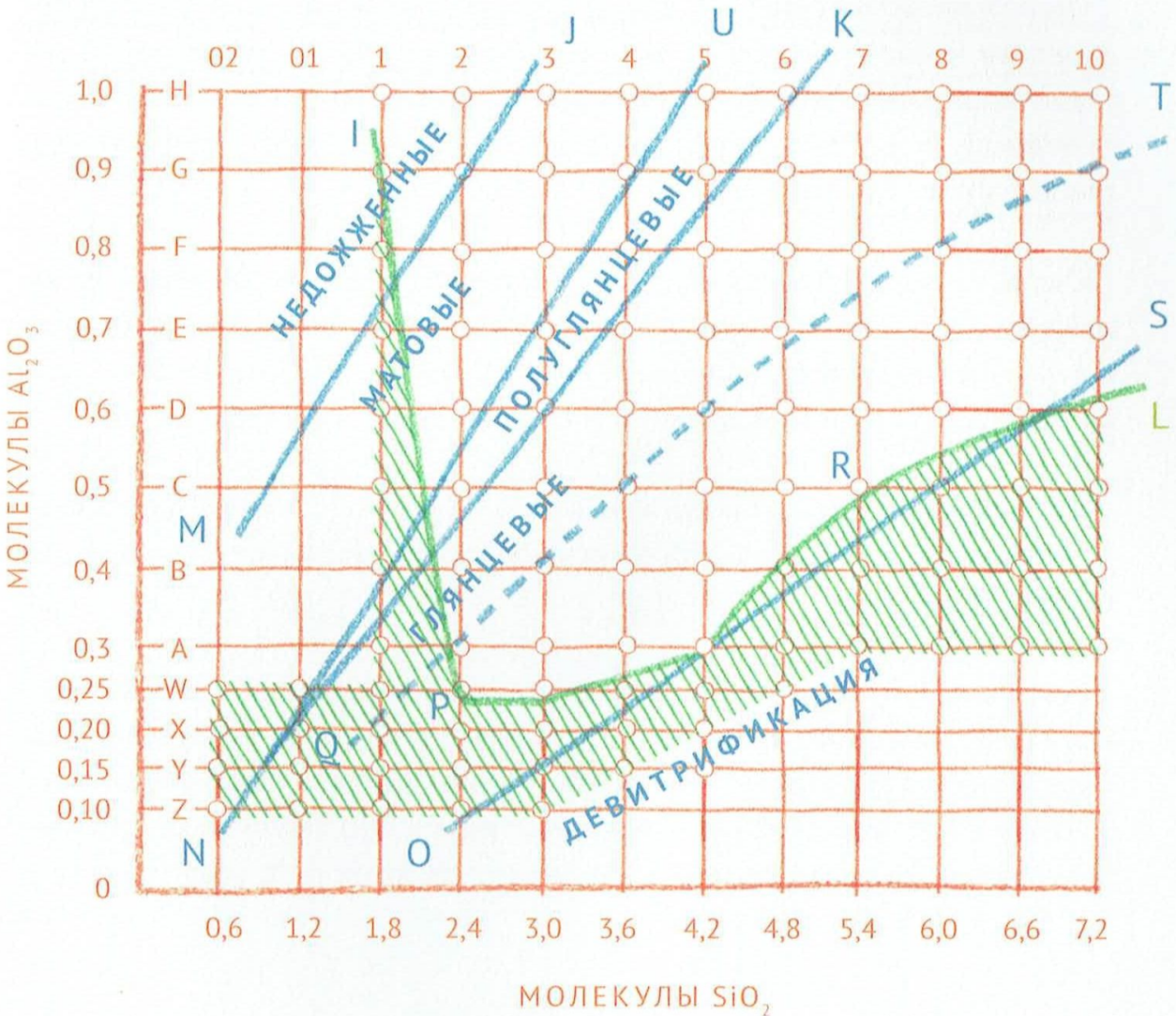


Рисунок №31

График Сталла

Сталл обнаружил, что при постоянном соотношении флюсов качество поверхности глазури — глянцевое, матовое, потрескавшееся или пережжённое — определяется уровнем кремнезёма и глинозёма в глазури и их соотношением между друг другом.

График предсказывает, что глазури будут матовыми, если отношение диоксида кремния к оксиду алюминия составляет 5:1 или ниже. При увеличении соотношения кремнезёма и глинозёма глазурь становится глянцевой. Глазури будут недожигаться при соотношении кремнезёма к глинозёму более 12:1.

Сталл также предсказывает растрескивание глазури, показанное на графике штриховкой. Это происходит при недостаточном количестве кремнезёма и глинозёма в нижней левой части графика, а также при избыточном количестве кремнезёма в правой части графика.

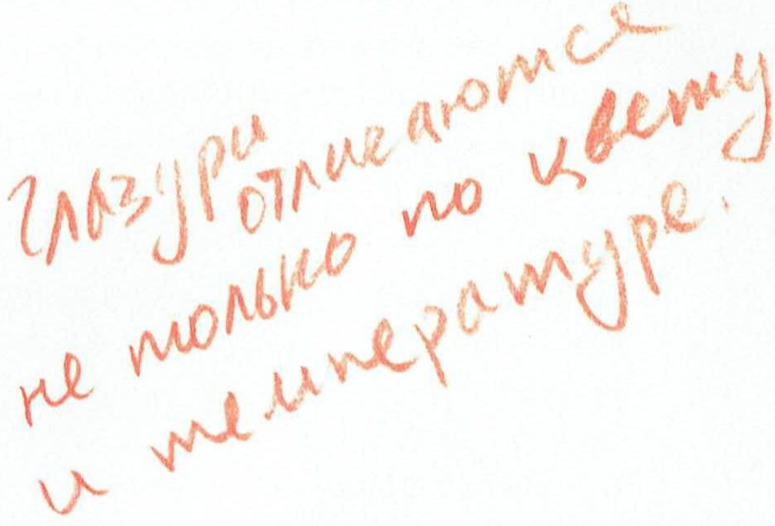
Исследование Сталла проводилось для Δ11 конуса. Позже, Сью Маклауд повторила опыт Сталла для Δ6 конуса, снизив температуру плавления оксидом бора.

Результаты этого опыта показали, что мы можем использовать карту Сталла, чтобы точно предсказать поведение глазури на конусе Δ6. Она также высказала предположение, что график Сталла может быть использован для прогнозирования поведения глазури при любой температуре, при условии, что глазурь на этой температуре будет расплавляться.





Типы глазурей



Глазури чрезвычайно разнообразны по внешнему виду, они имеют широкий спектр возможных цветов и текстур. Несмотря на это многообразие, все глазури можно разделить на несколько отдельных типов.

Тот факт, что эти типы переходят друг в друга, делает любую точную систему классификации довольно произвольной; тем не менее понимание глазури значительно улучшается благодаря изучению характеристик наиболее важных типов.

Низкотемпературные щелочные глазури

Щелочная глазурь представляет собой глазурь, характеристики которой определяются щелочными металлами — натрием, калием или литием, а не свинцом, щелочноземельными металлами или оксидом бора. Любую глазурь, которая созревает ниже Δ02, можно назвать низкотемпературной.

Низкотемпературные щелочные глазури веками использовались для получения красочных декоративных поверхностей в керамике. Это основной тип глазури, который использовался для самых красивых из ранних изделий Персии, Месопотамии и Египта, а также для некоторых наиболее красочных видов китайской керамики.

Характеристики глазурей этого вида:

1. Текучесть и склонность к стекловидному внешнему виду.
2. Мягкость.
3. Склонность к растрескиванию на большинстве глиняных масс.
4. Особенная яркость цветов при добавлении красящих оксидов.

Натрий и калий являются очень активными флюсами, и их присутствие в большом количестве в глазури способствует резкому ее расплавлению на низких температурах. Опасность пережога естественным образом возрастает из-за наличия сильных флюсов в глазури; и высокощелочные глазури, особенно если содержание глинозёма низкое, могут становиться очень текучими, даже если предполагаемая температура превышена совсем немного.

Присутствие натрия или калия в глазури способствует получению ярких глянцевых покрытий благодаря добавлению различных красящих оксидов. В щелочной глазури оксид меди дает насыщенные оттенки сине-зеленого, бирюзового или голубого. «Египетский синий» древнеегипетский фаянс покрыт щелочной глазурью, окрашенной медью. Кобальт в щелочной глазури дает интенсивный синий цвет. Железо дает оттенки соломенного или коричневого цвета, а марганец — насыщенные оттенки фиолетового и виноградно-фиолетового. Цвета этих окрашивающих оксидов проявляются более интенсивно в слабощелочных глазурях, чем в любых других типах глазурей.

Хотя щелочная глазурь очень заманчива с точки зрения цвета, нужно учитывать ее практические недостатки. Сильно щелочную глазурь практически невозможно использовать на глиняной массе без образования трещин.

Причины и способы борьбы с растрескиванием мы обсудим позже, но в связи с этим можно сказать, что единственный способ подгонки щелочных глазурей — довести состав глины настолько близко к составу глазури, что рабочие свойства и пластичность глины сильно ухудшатся. Однако на декоративных изделиях, которые не должны быть непроницаемыми для жидкостей, тенденция щелочных глазурей к растрескиванию не является серьезным недостатком. Сеть линий, образованная трещинами в глазури, сама по себе может быть декоративным украшением. Цвет и глянец щелочных глазурей в любом случае лучше всего подходят для декоративной, а не для утилитарной посуды.

Еще одна трудность работы с высокощелочными глазурями заключается в том, что, кроме полевых шпатов, нерастворимых источников калия и натрия очень мало. В низкотемпературных щелочных глазурях полевые шпаты не могут использоваться в качестве источника значительных количеств щелочи, потому что в них содержится слишком много глинозёма и кремнезёма. Поэтому использование полевого шпата в качестве основного поставщика флюсов ограничено высокотемпературными глазурями. Таким образом, выбор при приготовлении слабощелочных глазурей заключается либо в использовании растворимых материалов, таких как кальцинированная сода или бура, либо в использовании фритт,

содержащих натрий и калий. Если учесть все трудности, возникающие при использовании растворимых глазурных материалов, лучше остановить свой выбор на фриттах.

Высокощелочные глазури мягкие, легко царапаются и не подходят для посуды, предназначенной для интенсивного использования. Такие глазури также могут оставаться слабо растворимыми даже после обжига. Стекло, состоящее только из натрия и кремнезёма, без присутствия какого-либо другого оксида, растворимо. Растворимость крайне нежелательна, поскольку она приводит к разрушению глазури и всего изделия при контакте с водой или слабыми кислотами, содержащимися в пищевых продуктах. По этой причине щелочные глазури должны содержать достаточное количество щелочноземельных металлов или глинозёма. Иногда из печи выходят щелочные глазури, покрытые небольшим налетом, который можно соскоблить. Это признак растворимости, так же как и потускнение после воздействия воды или пищевых кислот. Такие глазури нуждаются в большем количестве кальция, цинка, оксида магния или оксида алюминия, чтобы стабилизировать стекло и сделать его нерастворимым.

Щелочные глазури могут быть либо прозрачными, либо непрозрачными, в зависимости от присутствия матирующих веществ и баланса оксидов в глазури. Если щелочная глазурь содержит избыток кремнезёма, это может привести к возникновению непрозрачной сахаристой текстуры. Если нужна прозрачная щелочная глазурь, которая даст самый лазурный цвет, который можно получить из меди, содержание глинозёма в глазури должно быть очень низким. Это, конечно, сделает глазурь текучей, следовательно обжигать ее нужно достаточно быстро.



Высокощелочные глазури имеют высокое поверхностное натяжение при расплавлении, что делает их подверженными сборке. Глазурь может собираться в стеклянные капли, оставляя на посуде голые пятна. Это особенно вероятно, если глазурь плавится на уже витрифицированной массе.

Свинцовые глазури



Свинцовые глазури используются в широком диапазоне температур — с Δ012 до Δ6. Они надежны, красочны и достаточно долговечны для большинства целей. Изобретение свинцовых глазурей на Ближнем Востоке около 1000 г. до н. э. стало важной вехой в истории керамики, потому что впервые стало возможным содание действительно практичной глазурованной посуды. С тех пор большая часть глазурованной керамики во всех частях света была покрыта свинцом. Известные исторические изделия, глазурованные свинцовыми глазурями, включают в себя архитектурные терракоты Древней Сирии, глазурованные скульптуры из гробницы династии Тан в Китае, кружки и кувшины средневековой Европы, крестьянские изделия Центральной Европы и Англии, красочную майолику из Испании, Италии и Мексики.

Оксид свинца сам по себе плавится при 886 °C и, остывая, образует стекло. Стекло, состоящее только из оксида свинца, слишком мягкое, чтобы образовать прочную и нерастворимую керамическую глазурь. Но когда свинец сплавляется с кремнезёмом и другими оксидами, получается практичное и красивое покрытие. Хрусталь, используемый для изготовления лучших стеклянных изделий, представляет собой свинцовое стекло, его ценят за исключительную прозрачность и блеск.

Низкая температура плавления оксида свинца позволяет плавить свинцовую глазурь на очень низких температурах. В низкотемпературной глазури количество свинца может составлять почти всю RO часть глазури. В диапазоне от Δ4 до Δ6 количество свинца составит 0,3 молекулярного эквивалента. За пределами Δ6 свинец начинает испаряться и больше не может использоваться для достижения стабильных результатов. Когда свинцовые глазури используются при температуре выше Δ6, некоторое количество свинца улетучивается, и глазурь после обжига может иметь недожженный внешний вид. Выше Δ6 в качестве флюса чаще всего используют полевой шпат.

Свинцовые глазури растекаются и образуют гладкую, ровную глянцевую поверхность. При необходимости глянец можно легко заглушить добавлением оксида бария или алюминия, но для посуды, которую нужно использовать для еды, глянцевая глазурь — это несомненное преимущество.

Цветовая гамма свинцовой глазури широка. Большинство окрашивающих оксидов при добавлении дают мягкие, яркие, приятные цвета. Медь дает насыщенный травянисто-зеленый цвет. Он не похож на бирюзовый, который медь производит в щелочной глазури, но тоже очень красивый. Марганец в свинцовой глазури — мягкого коричневато-фиолетового цвета. Железо дает исключительно теплые и красивые оттенки коричневого и красновато-коричневого. Небольшое количество железа, до 2 процентов, дает приятный медовый или янтарный цвет. Более высокий процент железа даст глубокий янтарный, коричневый или красно-коричневый, в зависимости от используемого количества. Прозрачная свинцовая глазурь, используемая поверх красной глины, дает красно-коричневый цвет мексиканской глиняной посуды или более приглушенный коричневый цвет старой европейской посуды.

Свинцовые глазури, заглушенные оксидом олова, имеют сливочный оттенок. Железо и олово вместе дают теплые цвета — от кремового до цвета ржавчины, который часто очень красив, особенно на поверхностях или рельефных узорах, подчёркнутых глазурью.

Базовые свинцовые глазури используются для производства так называемой авантюриновой глазури, которая представляет собой кристаллическую глазурь, окрашенную железом, а также хромовых красных глазурей, обжигаемых на очень низких температурах.

Свинцовые глазури, от Δ2 до Δ6, имеют более приглушенный цвет, чем обжигаемые при более низких температурах. Прозрачные свинцовые глазури могут красиво проявить ангобы или подглазурные краски, а будучи заглушенными, особенно оксидом олова, образуют идеальные фоны для майолики.

К недостаткам свинцовых глазурей относятся опасность отравления и

мягкость. Низкотемпературная свинцовая глазурованная посуда легко царапается и при интенсивном использовании быстро покрывается мелкими царапинами, которые придают глазури тусклый вид. Часто свинцовая глазурь на старой посуде сильно изнашивается или разлагается. В случае древних изделий, таких как керамика династии Хань в Китае или посуда средневековой Европы, глазурь в основном стерта или разрушена в результате многовекового воздействия атмосферы и сырости.

Свинцовые глазури, которые обжигаются выше Δ01, относительно долговечны и хорошо служат при обычном использовании. Конечно, не так долговечны, как каменные или фарфоровые, но цветовая гамма и стабильность свинцовых глазурей могут перевесить любой дефицит твердости.

Глазури, содержащие некоторое количество сырого оксида свинца, легко наносятся. Карбонат свинца делает высохшую сырую глазурь настолько твердой, что ее становится нелегко отшлифовать или повредить при установке в печь. Однако если глазурь содержит очень высокий процент свинцовых белил, сырая глазурь может растрескаться. Это вызвано усадкой свинцовых белил и может быть исправлено путем замены части сырого свинца фриттой.

Глазури этого типа не выдерживают восстановительной атмосферы в печи и должны обжигаться с избытком воздуха. Оксид свинца легко восстанавливается до металлического свинца. В восстановительной атмосфере он становится серым или черным, а выход газов из глазури вызывает кипение и образование пузырей. Заметные пузыри на изделии, покрытом свинцом, почти всегда можно отнести к восстановлению в печи.



Глазури, содержащие бор

Оксид бора (B_2O_3) — это стеклообразователь, способный формировать стекло на низких температурах. Его применяют для снижения точки плавления глазури. Сейчас без него не обходится практически ни одна низкотемпературная глазурь. Существует очень мало природных нерастворимых источников оксида бора, и поэтому его обычно вводят в глазурь в форме фритты.

В качестве натурального источника бора, используют борат кальция. В США это практически нерастворимый Гертсли борат. В России он недоступен, поэтому иногда его заменяют колеманитом, однако эта замена неравноценна и, по многим отзывам, он не слишком хорошо проявляет себя в глазурях. Поэтому отечественным керамистам остается использовать фабричные боросодержащие фритты.

С помощью оксида бора можно изготовить очень низкотемпературные глазури (температура его плавления — около 600 °С). Но, так как оксид бора — это именно стеклообразователь, заменить им все флюсы не получится. Зато комбинации оксида бора, натрия, калия и лития могут давать очень низкотемпературные текучие глазури.

Цветовая реакция глазурей, содержащих значительное количество B_2O_3, больше похожа на щелочные глазури, чем на свинцовые. Медь в глазури с высоким содержанием бора дает глянцевую зеленоватую бирюзу, а кобальт — насыщенный темно-синий. А вот цвета, которые дает железо, довольно тусклые.

Оксид бора может придать глазурям молочную непрозрачность. Когда в глазури присутствуют следы железа, она обычно становится синеватого цвета. Свойство борной глазури становиться молочно-синей можно выгодно использовать путем добавления небольших количеств окрашивающих оксидов, таких как медь, железосодержащий рутил и ильменит.

Глазури с высоким содержанием оксида бора часто кипят во время об-

жига. Когда они полностью расплавляются и разглаживаются, остатки фазы кипения могут проявиться в виде пятен или рисунков, похожих на крокодиловую кожу. Подобная текстура образуется благодаря присутствию рутила и цинка. Такое нарушение равномерности окраски может быть очень заметным на плоских поверхностях, но когда глазурь стекает вертикально, обычно остаются только незначительные полосы.

Свинцово-боросиликатная глазурь обычно используется для промышленного производства посуды. Она гладкая, достаточно твердая и имеет глянцевую однородную поверхность. Такие глазури в диапазоне от Δ2 до Δ6 изготавливаются путем объединения свинцовых фритт и фритт оксида бора с полевым шпатом, мелом, цинком и другими сырыми ингредиентами. Глазури тщательно измельчаются, аккуратно наносятся и обжигаются. Это приводит к образованию безупречной поверхности, требуемой коммерческими стандартами.



Бристольские глазури

Бристольские глазури — это среднетемпературные глазури, от Δ2 до Δ6 конуса, содержащие в качестве основного флюса оксид цинка.

Этот тип глазури был разработан в Англии для замены свинцовой, когда токсичность необработанных соединений свинца стала вредить здоровью работников растущей гончарной промышленности. В среднем диапазоне температур можно приготовить довольно текучие глазури без свинца путем тщательного дозирования оксида цинка, мела и полевого шпата.

Бристольская глазурь непрозрачная, довольно прочная, но не такая гладкая и блестящая, как типичная свинцовая глазурь. Цветовые отклики в ней характерны для глазури с высоким содержанием цинка: яркие теплые коричневые оттенки от оксида железа, хорошие зеленые и синие цвета от меди и кобальта и розовые от хрома.

Чтобы избежать высокой усадки, возможного растрескивания и сборки, которые могут возникнуть из-за слишком большого количества сырого цинка, в глазурь добавляют кальцинированный оксид цинка. Из-за своей довольно вязкой и пастообразной консистенции бристольская глазурь при расплавлении очень подвержена наколам и точечной сборке. Несмотря на это, бристольская глазурь может быть красивой и лучше всего проявляется на светлой, обильно глазурованной посуде.



Глазури для фарфоровых и каменных масс

Глазури без свинца и бора, обжигаемые выше Δ6–7 конуса, называются фарфоровыми или каменными глазурями, в зависимости от вида посуды, на которой они используются. Фарфоровыми называют прозрачные, гладкие, бесцветные глазури, с полевым шпатом в качестве основного флюса, обожженные на Δ9 и выше.

Фарфоровые глазури могут быть относительно просты по составу. Полевой шпат сам по себе плавится в районе Δ9-10 конуса, и для приготовления глазури на его основе требуется добавить совсем немного других материалов. По этой причине высокотемпературные глазури, как правило, проще по составу, чем низкотемпературные. Сделать глазурь для Δ9 конуса проще, чем для Δ06.

Химически более активные флюсы — оксиды щелочных металлов (натрия, лития и калия) — могут быть заменены медленнее плавящимися щелочноземельными (например, оксидом кальция) и слабощелочными (содержатся в полевых шпатах).

Хорошие высокотемпературные глазури могут быть изготовлены из простых компонентов: 85 частей полевого шпата и 15 частей мела; или 60 частей полевого шпата, 20 частей кварцевого песка и 20 частей мела. Некоторые фарфоровые массы очень близки по составу к глазури и могут быть превращены в глазурь добавлением примерно 20 процентов полевого шпата и 10 процентов мела. Полевой шпат является наиболее важным компонентом большинства высокотемпературных глазурей, будучи естественной глазурью, фриттой, образованной природой, которая сочетает в себе щелочи, необходимые для флюса, с глинозёмом и кремнезёмом. Хотя все полевые шпаты довольно схожи по температуре плавления, существует достаточно различий, чтобы сделать их невзаимозаменяемыми в высокотемпературных глазурях.

Высокотемпературные глазури, которые содержат значительное количество оксида кальция — от 0,5 до 0,7 молекулярного эквивален-

та — обычно прозрачные и глянцевые. Они имеют плотную, гладкую, твердую поверхность, которой восхищаются в фарфоре. В глазури этого типа небольшое количество железа будет давать селадоновые цвета при восстановительном обжиге, особенно в присутствии бария. Медные красные цвета тоже получаются в глазури с высоким содержанием оксида кальция, особенно в присутствии значительного количества натрия и калия.

Высокотемпературные глазури с высоким содержанием магния несколько непрозрачные, гладкие и «жирные» на поверхности. Китайцы сравнивали такие глазури с застывшим бараньим жиром и очень ценили. Глазурь с высоким содержанием магния является одной из самых красивых во всей линейке гончарных глазурей. Существует некоторая опасность возникновения наколов из-за её высокой вязкости, а также из-за некоторой вероятности, что пережог радикально изменит внешний вид глазури, сделав ее глянцевой и прозрачной.

Высокотемпературные глазури, содержащие значительное количество оксида цинка (от 0,15 до 0,3 молекулярного эквивалента) могут иметь довольно шершавую поверхность, с участками матовости и блеска. Если глазурь содержит рутил, результат может быть высокотекстурированным. Глазурь с высоким содержанием цинка имеет темпераментный характер, поэтому бывает трудно контролировать возникновение наколов.

Как правило, высокотемпературные глазури очень твердые, долговечные и устойчивые к кислотам и разрушению: если они правильно составлены и обожжены, то избавлены от растрескивания и неровности поверхности.

Помимо этих практических преимуществ, высокотемпературные глазури имеют чувственную привлекательность благодаря их плотной, твердой поверхности и характерным мягким, приглушенным цветам.

Высокотемпературные глазури сильнее связываются с массой, чем глазури, созревающие при более низких температурах. У фарфора, который сам приближается к стекловидному состоянию, масса и глазурь могут быть очень похожи, и границу между ними трудно обнаружить. При

более высоких температурах граница между массой и глазурью может быть больше похожей на камень по цвету и текстуре.

Такая глазурь отражает минеральное происхождение керамики. Характер высокотемпературной керамики очень трудно симулировать при более низких температурах.

Для таких глазурей нехарактерны яркие цвета, они лучше всего подходят для приглушенных, тонких оттенков. Яркие цвета можно получить из меди и кобальта, но они уступают в насыщенности цветам слабощелочных и щелочных глазурей. На высоких температурах марганец, железо и ванадий дают заметно более приглушенные цвета, чем при более низких температурах.



Прозрачные и непрозрачные глазури

Если глазурь прозрачная, то сквозь неё видно глину или ангобы. Непрозрачные глазури работают как темное или матовое стекло, скрывающее то, что находится под ними. Непрозрачность может быть обусловлена либо самой природой глазури, либо наличием в ней веществ, которые ее замутняют.

Прозрачность можно рассматривать как нормальное состояние глазури — если глазурь обожжена до зрелости и все оксиды в ее составе полностью сплавились между собой, она будет прозрачной. Однако многие глазури, даже если в них нет никаких матирующих добавок, остаются мутными и непрозрачными после обжига. Например, при недожоге глазурь может расплавиться не полностью и остаться непрозрачной. В этом случае некоторое количество нерасплавленного материала продолжает находиться в глазури и может затуманивать её так же, как грязь, добавляемая в воду, образует непрозрачную мутную смесь. Такие глазури обычно очищаются и становятся прозрачными, если продолжить обжиг и довести их до точки полного расплавления.

Еще одной причиной непрозрачности являются застывшие в глазури пузырьки. Эффект аналогичен пене в воде, которая может вызвать непрозрачность без добавления каких-либо реальных твердых частиц. Пузыри в глазури обычно вызваны выделением газа из содержащихся в ней летучих материалов. Повышение температуры обычно завершает эту реакцию и очищает глазурь.

Опалесцирующие, полупрозрачные глазури могут получаться из-за неоднородного преломления света. Это явление часто встречается в глазури с высоким содержанием B_2O_3. В этом случае глазурь обладает свойством преломлять свет, который проходит через нее, таким образом, что она выглядит полупрозрачной и молочно-голубой.

Еще одна причина непрозрачности — это развитие кристаллов в глазури во время охлаждения и перехода из жидкого состояния в твердое.

Это явление называется девитрификацией.

Кристаллические твердые вещества, рассеянные в глазури или на ее поверхности, делают ее непрозрачной. Кристаллы вырастают в глазури во время охлаждения из-за избытка кремнезёма или из-за присутствия рутила и цинка в глазурях с низким содержанием глинозёма. Ещё это может происходить из-за избытка какого-либо окрашивающего оксида, например железа или меди. Обычно присутствие глинозёма в глазури предотвращает образование кристаллов.

Если при любой температуре количество некоторых оксидов в глазури превысит их нормальные пределы, это может привести к непрозрачности. Если оксид цинка, кальция, бария, магния или алюминия присутствует в количестве, превышающем нормальное, он будет затуманивать глазурь.

Глазури, которые являются непрозрачными из-за недожога, опалесценции, особенностей преломления света, кристаллизации или дисбаланса оксидов, могут проясниться, если повысить температуру обжига. Так что если мы хотим специально получить стабильно непрозрачную глазурь, то более надежным способом достижения этого эффекта будет добавление веществ-замутнителей. Для этой цели обычно используют оксид олова и оксид циркония. Оба эти материала плохо растворяются в стекле и остаются в охлажденной глазури в виде мельчайших взвешенных частиц, делающих ее белой или непрозрачной.

Оксид олова и оксид циркония обычно добавляют в прозрачную базовую глазурь. Во многих отношениях оксид олова является более предпочтительным материалом. Он придает глазурям мягкую приятную текстуру и усиливает цвета, получаемые от большинства окрашивающих оксидов. «Оловянная» посуда составляла значительную часть изделий Персии, Испании, Южной и Центральной Европы. Белая непрозрачная глазурь, которую можно сделать путем добавления олова в свинцовую глазурь, стала идеальным фоном для украшения майолики. Около 5 процентов олова, добавленного в большинство глазурей, делают их непрозрачными. От 1 до 3 процентов оксида олова делают глазурь полупрозрачной и мутной.

Оксид циркония также придает непрозрачность глазурям и может использоваться вместо оксида олова. Обычно его добавляют в виде силиката циркония, где некоторое количество диоксида кремния объединяют с оксидом циркония. В США продаются готовые коммерческие материалы с таким составом — Zircopax и Opax. Для достижения одинаковой степени непрозрачности в глазури необходимо использовать более высокий процент оксида циркония, чем оксида олова. Приблизительно 7 процентов оксида циркония сделают большинство глазурей непрозрачными, около 12 процентов сделают глазурь белой. Оксид циркония иногда выбирают в качестве замутнителя из-за дешевизны, однако он может придать глазури более жесткую текстуру и не давать такие же отклики, как те, что дает оксид олова. Оксид циркония может быть полезным в качестве замутнителя в некоторых глазурях, содержащих хром, где присутствие оксида олова приведет к нежелательным розовым или коричневым цветам.

Полупрозрачные глазури — одни из самых привлекательных. К сожалению, их очень трудно контролировать, и по этой причине, хотя они популярны среди студийных гончаров, они мало используются в промышленности. Глазурь данного типа может быть получена путем добавления такого количества замутнителя, которого достаточно, чтобы затуманить ее, а не делать совершенно непрозрачной. Для этих глазурей толщина покрытия и температура обжига становятся критическими факторами. При слишком тонком нанесении полупрозрачная глазурь может выглядеть полностью прозрачной. Слегка пережженная глазурь также может очиститься и стать слишком прозрачной, а если она слегка недогрета, то может быть слишком непрозрачной. Полупрозрачные глазури могут появиться в результате любого из условий, описанных выше, однако во многих случаях эффект слишком зависит от точной температуры обжига, чтобы он мог использоваться на практике.

Наиболее практичными полупрозрачными глазурями являются те, которые изготавливают путем добавления небольших количеств оксида олова или оксида циркония к прозрачной базовой глазури.

Глянцевые и матовые глазури

Поверхности глазурей могут быть более или менее глянцевыми. Глазурь с поверхностью, лишенной отражений и бликов, называется матовой глазурью. Полностью расплавленные стекло или глазурь имеют глянцевую, блестящую поверхность. Эта гладкость глазури является одной из ее практических особенностей. Гладкая поверхность гигиенична, легко моется и не содержит грязи и микробов в трещинах и шероховатостях.

Если глазурь не полностью расплавилась или если вязкость глазури при выбранной температуре обжига все ещё высока, её поверхность может быть слегка шероховатой и, следовательно, более или менее матовой. Недожженная глазурь обычно матовая и непрозрачная.

Развитие кристаллов на поверхности глазури тоже может вызвать матовость. Некоторые из самых красивых матовых глазурей сделаны таким образом. Медленное охлаждение естественным образом благоприятствует матовой глазури, особенно если этот процесс помогает образованию кристаллов. Такие глазури называются криптокристаллическими, чтобы отличить их от глазурей, которые имеют крупные видимые кристаллы.

Добавление глины к глазури вызовет матовость, сделав её более огнеупорной и, следовательно, несколько недожженной для заданной температуры.

Точно так же добавление мела к глянцевой глазури придаст ей матовую поверхность. Оксид бария в количестве около 0,2 молекулярного эквивалента дает матовую поверхность в большинстве глазурей. Бариевая матовость особенно мягкая на вид и приятная на ощупь. Барий не матирует глазури с высоким содержанием B_2O_3, поскольку этот оксид образует эвтектику с барием.

Матовые глазури имеют некоторые практические недостатки. Их трудно чистить и при использовании на посуде они могут издавать неприятный звук, когда царапаются столовыми приборами. По этим причинам

для посуды предпочтительнее гладкие, глянцевые глазури.

Матовые глазури часто очень красивы, а их мягкая на вид поверхность, без резких бликов или отражений, подчёркивает форму керамики.

Свойства матовости и непрозрачности связаны между собой: шероховатость поверхности, вызванная матовостью, не допускает прозрачности.

Но можно произвести слегка матовую глазурь, которая будет в то же время достаточно прозрачна, чтобы показать глину или ангоб под ней. Такого эффекта можно достичь полупрозрачными глазурями, нанесёнными тонким слоем. Добавление оксида кальция также может привести к некоторому потускнению поверхности глазури, не сильно влияя на ее прозрачность.

Подводя итог, можно сказать, что матовость глазури может быть вызвана:

1. Недожогом.
2. Увеличением количества глинозёма.
3. Увеличением количества оксида кальция или магния.
4. Увеличением содержания кремнезёма до такой степени, что при охлаждении произойдет расстекловывание (кристаллизация).
5. Добавлением оксида бария в количествах, превышающих 0,2 молекулярного эквивалента.

Глазурь из шликера

Шликерные глазури — это глазури, которые сделаны полностью или в основном из глин с низкой температурой плавления. Многие обычные красные глины, если их обжигать до Δ8 или выше, расплавятся и станут достаточно текучими, чтобы растекаться по поверхности керамики в виде темной глазури. Поскольку для расплавления любой глины, даже с высоким содержанием железа и других флюсов, требуется много тепла, шликерные глазури можно применять только на высоких температурах, и обычно они используются поверх каменных масс. Все глины с низкой температурой плавления содержат железо и другие минеральные примеси, поэтому шликерные глазури имеют цветовой диапазон от светло-коричневого до черного.

Из многих местных глин могут получиться интересные глазури для керамики. В качестве теста небольшое количество глины можно положить на подставку и обжечь. Если она полностью растает и превратится в гладкую лужу или стекло, ее можно использовать как глазурь без дополнительных добавок.

Иногда глина является слишком тугоплавкой и нуждается в добавлении некоторого количества флюса. Для этой цели можно использовать полевой шпат, нефелин-сиенит или фритту. Небольшие добавления мела и цинка могут изменить цвет или текстуру глазури; если нужны более темные оттенки коричневого или черного, можно добавить железо и кобальт.

Шликерные глазури обычно наносятся поверх сырой посуды. Поскольку глазурь в основном состоит из глины, она имеет высокую усадку, и это может вызвать трудности при нанесении. Можно обжечь глазурь до 500 градусов, завершая ее усадку, а затем измельчить материал и нанести его на бисквитную посуду обычным способом. Хорошая особенность шликерных глазурей состоит в том, что они имеют широкий диапазон обжига и могут работать в диапазоне нескольких конусов. Как правило, они свободны от обычных недостатков глазури и не дают трещин. Одна-

ко может возникать сборка из-за склонности глазурного слоя к растрескиванию во время сушки.

Некоторые из самых известных старинных китайских глазурей — это шликерные глазури: теммоку ("заячий мех", "масляные пятна"), другие глазури с оксидом железа. Все эффекты создаются путем использования различных натуральных глин, с добавлением древесной золы или других флюсов. Эти глазури трудно воспроизвести именно потому, что строго определенные глины дают определенные цвета и текстуры, которые трудно повторить с какой-либо другой глиной.

«Пятнистые» шликерные глазури можно изготовить из глины, которая во время плавления проходит фазу кипения. Коричневые пятна на поверхности такой глазури — это остатки воронок или пузырьков, которые образовались, лопнули и, с повышением температуры, растеклись до гладкой поверхности с изменением цвета, отмечающим их положение. Глазури с эффектом «масляных пятен» являются результатом того же явления.

Чтобы сделать такую глазурь, нужно взять глину с высоким содержанием железа и некоторым количеством серы, вызывающей кипение во время обжига. Можно добавить немного мела или доломита. Обжиг должен быть окислительным, а высокие температуры — от Δ10 до Δ12 — дают наилучшие результаты. Если глазурь перегреется, пятнышки исчезнут, и по этой причине необходим тщательный контроль над обжигом.



Зольные глазури

Древесная или растительная зола использовались в качестве материалов для глазури с древних времен. Они могут придавать глазурям качества, которые трудно получить с помощью других материалов.

Химический анализ древесного и растительного пепла показывает, что он содержит от 10 до 15 процентов глинозёма, от 30 до 70 процентов кремнезёма, до 15 процентов калия, до 30 процентов кальция, вместе с небольшим количеством оксида железа, фосфора, магния и других элементов. Все эти оксиды полезны в глазури, а калий является ценным флюсом. Большая часть золы расплавляется в стекло в районе Δ10 конуса. Когда зола используется отдельно в качестве глазури, она обычно образует довольно тонкую, водянистую глазурь. Зола сильно варьируется по составу, и даже пепел одного и того же сорта дерева будет не одинаковым в зависимости от почвы, в которой оно выросло.

Поэтому использование золы в глазури зависит от экспериментов с имеющимся материалом. Может быть трудно найти стабильный источник золы, который будет одинаковым по составу, но некоторые гончары успешно используют золу от сжигания отходов на лесопилках или мебельных фабриках. Возможным источником золы является пепел от сожженных початков кукурузы, рисовой шелухи или других сельскохозяйственных отходов. Вулканический пепел также успешно используется в качестве материала для создания глазурей.

Чтобы приготовить золу для использования в глазури, ее сначала нужно смешать с водой и полученную суспензию пропустить через сито 80 меш. Получившейся смеси затем дают отстояться, а воду декантируют. Вода будет содержать растворимые щелочи из золы, и иногда может быть целесообразно промыть золу повторно для удаления большего количества растворимого материала. Однако слишком усердная промывка может удалить слишком много калия и снизить эффективность золы в качестве флюса.

После декантации золе дают высохнуть и она готова к использованию. Альтернативный метод приготовления состоит в просеивании золы в сухом состоянии через сито для удаления древесного угля и крупных частиц и использования материала без промывки. Такая зола будет содержать все исходные растворимые щелочи и может быть едкой.

Для начала при разработке зольных глазурей можно попробовать простую комбинацию двух частей золы, двух частей полевого шпата и одной части глины. Если глазурь слишком жидкая, можно добавить больше глины, а если глазурь слишком густая, можно добавить больше золы или мела. Для плавления зольной глазури понадобится высокая температура, Δ8–Δ11 конус.

Вот вероятные пределы содержания различных материалов в зольных глазурях:

Зола	20 –70%
Полевой шпат	20 – 70%
Мел	5 – 20%
Кварцевый песок	15 – 25%
Глина	5 – 20%

Другие материалы: колеманит, тальк, доломит, красная глина или нефелин-сиенит, тоже могут быть использованы в приготовлении глазури. Один из способов включения золы в состав глазури — это взять любую высокотемпературную глазурь и постепенно увеличивать количество золы до тех пор, пока влияние добавленного материала не станет заметным.

Зольные глазури имеют своеобразную структуру поверхности, которая может быть очень привлекательной. Восстановительные высокотемпературные глазури, в состав которых входит немного золы, вместе с рутилом и небольшим количеством окрашивающего оксида, могут давать мягкие, красиво крапчатые и окрашенные поверхности.

Кристаллические глазури

Обычно когда глазурь остывает, она остается аморфным, не кристаллическим веществом. Однако при особых обстоятельствах глазурь можно заставить частично кристаллизоваться при охлаждении. В результате образуются различные формы кристаллических глазурей. В обычных глазурях присутствие глинозёма, увеличивающего вязкость, в значительной степени препятствует кристаллизации глазури при ее охлаждении.

Чтобы получить кристаллические глазури, количество глинозёма в композиции должно быть сильно уменьшено, до менее чем 0,1 молекулярного эквивалента, что в высокотемпературных глазурях составляет треть от нормы. Многие кристаллические глазури вообще не содержат глинозёма. Отсутствие глинозёма приводит к тому, что глазурь становится очень жидкой, и при изготовлении изделий с кристаллическими глазурями необходимо предусмотреть стекание глазури. Изделия ставятся в печи на мягкие глиняные плитки, которые легко отшлифовать от дна куска вместе с глазурью, стекающей по ним.

Высокое содержание оксида цинка в глазури способствует развитию кристаллов. В кристаллических глазурях обычно около 0,3 эквивалента цинка. Наличие рутила или диоксида титана также способствует кристаллизации.

Из-за присутствия большого количества цинка и рутила, кристаллические глазури, как правило, непрозрачны, а отсутствие оксида алюминия делает их жидкими и очень глянцевыми. Кристаллы в готовой глазури могут быть либо небольшими и появляться в виде кластеров или групп, либо большими и эффектными по внешнему виду. Присутствие окрашивающих оксидов — железа, меди и кобальта — может окрашивать глазурь и кристаллы по отдельности.

График обжига является важным фактором при выращивании кристаллов в глазури. Фаза нагревания может проводиться с обычной скоростью, но охлаждение должно быть замедлено в той точке, в которой

материалы в глазури имеют тенденцию кристаллизоваться. Это обычно температура, немного ниже максимальной температуры, но выше точки, в которой глазурь застывает. Точка, при которой происходит кристаллизация, должна быть определена экспериментально.

Медленное охлаждение в нужном диапазоне температур, если состав глазури будет правильным, приведет к образованию крупных кристаллов.

Из-за своего ненормального состава и необычного цикла обжига кристаллические глазури довольно трудно производить.

Авантюриновая глазурь — это кристаллическая глазурь, содержащая значительное количество оксида железа. В этом типе глазури глинозём должен либо отсутствовать вообще, либо присутствовать в очень небольшом количестве. Флюс может быть свинцовый, натриевый или калиевый, но обычно используют глазури с высоким содержанием свинца. Оксид железа обычно присутствует в количестве от 5 до 9 процентов от массы глазури. Железо, которое растворяется во время плавления, кристаллизуется во время цикла охлаждения, и на поверхности появляются ярко-красные или золотистые кристаллы.



Глазурь кракле

Глазурь кракле — глазурь, декоративный эффект которой проявляется в растрескивании. Если глазурь намеренно превращается в кракле, в нее добавляют щелочи или оксиды с высоким коэффициентом расширения. На практике это означает в случае высокотемпературных глазурей добавление полевого шпата, а для низкотемпературных — добавление щелочи, например углекислого калия или натрия, предпочтительно в форме фритты.

Трещины можно выделить втиранием чернил или другого окрашивающего вещества в них после обжига. Один цвет можно втирать сразу после обжига, а другой можно наносить через несколько дней, когда разовьется другая сеть трещин, создавая тем самым двойную сеть линий. Другой метод состоит в том, чтобы втирать в трещины немного окрашивающего оксида, например оксида железа, а затем снова обжигать. Исходные линии трещин в таком случае будут выглядеть как нечеткие цветные линии, а новые трещины, появившиеся во время второго обжига, окажутся на новых местах.



Красные глазури

Получение красных цветов в глазури представляет довольно сложную задачу. Ниже перечислены все возможные источники красного цвета, некоторые из которых уже были описаны.

Хромовый красный



Этот цвет достигается добавлением 2 процентов оксида хрома в свинцовую глазурь с низким содержанием глинозёма, которая нагревается до температуры не выше конуса Δ08. В глазури должно быть как можно меньше натрия. Цвет яркий, оранжево-красный. Типичная хромово-красная глазурь на Δ010 конус:

Свинцовые белила	68
Кварцевый песок	20
Каолин	10
Карбонат натрия	2
Бихромат калия	5

Урановый красный



Оксид урана может быть использован в том же типе базовой глазури, который описан выше для хромового красного. Цвет яркий, оранжево-красный. Сейчас не используется, потому что оказалось, что посуда остается радиоактивной после обжига.

Авантюрины

Не красный

Этот эффект достигается путем добавления около 7 процентов железа к базовой глазури с низким содержанием глинозёма, как описано выше в разделе, посвященном кристаллическим глазурям. Цвет получается ближе к коричневому или красноватому золоту.

Селен-кадмиевые глазури

Сульфид кадмия и селен спекаются вместе, образуя красный пигмент. Пигмент производится в заводских условиях и поставляется в готовом виде. Это красящее вещество при добавлении к фритте с низкой температурой плавления, содержащей немного щелочей, будет давать яркий непрозрачный красный цвет. Глазурь должна быстро остывать, так как цвет может уйти.

Хром-оловянные розовые

Хром с оловом в безцинковой глазури дают различные оттенки розового или лилового. Темно-красный цвет невозможен в этой комбинации, но в результате получаются красивые и нежные цвета. Хром должен присутствовать в совсем небольших количествах — менее процента. Похожие цвета можно получить, добавляя хром в цинковую глазурь.

Насыщенные железные красные

Эти цвета лучше всего воспроизводятся при восстановительном обжиге. Цвет тяготеет к коричневому.

Медные

Красная медь при восстановительном обжиге

Люстры

Медь и золото, используемые в надглазурных люстрах, могут дать насыщенные красные и пурпурно-красные цвета.

Из всех этих типов красных глазурей только те, которые окрашены кадмием и селеном, будут действительно красными, как пожарная машина.

Terra Sigillata

Терра сигиллата на самом деле является типом ангоба, а не глазури. Это гладкая отполированная поверхность, встречающаяся на классических изделиях греков и римлян и на глиняной посуде многих примитивных народов. Она имеет плотную, восковую поверхность обычно красного, коричневого или охристого цвета.

Терра сигиллата производится путем отделения более мелких фракций обычной железосодержащей пластичной глины. Полученный таким образом шликер наносится на посуду тонким слоем и обжигается при низкой температуре. Для приготовления терры сигиллаты, красную глину и воду смешивают до тех пор, пока полученный шликер не станет достаточно жидким с удельным весом 1,2 или меньше. Можно добавить немного дефлокулянта, чтобы удерживать частицы в плавающем состоянии. Около 0,3 процента гидроксида натрия к массе сухой глины достаточно для большинства глин. Шликер после тщательного перемешивания оставляют на несколько дней. Затем воду с поверхности сливают и примерно верхнюю треть шликера снимают для использования, остальное отбрасывается.

Терру сигиллату можно наносить окунанием, кистью или распылением на влажную или сухую посуду. Слой должен быть очень тонкий, в противном случае слой шликера может треснуть во время усадки. Поверхность может быть залощена до обжига твердым гладким инструментом. Большинство терр сигиллат обжигают при температуре ниже Δ08 конуса. При такой температуре получаются красные, оранжевые и охристые цвета, а восковой блеск материала переживает обжиг. Если температура слишком велика, терра сигиллата теряет свою гладкую воскообразную поверхность и выглядит как любой другой неглазурованный ангоб.

Цветовая гамма у терры сигиллаты примерно такая же, как у железосодержащих глин. Для ее приготовления следует выбирать глины, которые изначально имеют очень мелкую структуру зерна. Чтобы получить разные эффекты, можно смешивать шликеры разных цветов.

Неглазурованные поверхности

Как отмечалось в разделе выше о терре сигиллате, глина в сыром состоянии может быть отполирована — залощена. Если температура обжига остается очень низкой, такая полировка сохранится на готовом изделии. Полировка выравнивает пластинчатые частицы глины в направлении параллельном поверхности, и именно это определяет гладкую, глянцевую, восковую поверхность. Лощить можно задней частью ложки или традиционным инструментом — гладкой галькой. После того, как горшок отполирован по всей его поверхности, можно использовать ангобы в качестве финального покрытия. Они имеют несколько меловой вид, но при правильной формуле ангоба и достаточно высокой степени обжига может образоваться плотная, каменная поверхность.

Конечно, поверхности, полученные только с помощью ангобов, не будут такими непроницаемыми для влаги, как глазурованная поверхность, и, следовательно, не пригодны для посуды. Но для внешних сторон посуды и для нефункциональных объектов это не недостаток. Добавление какой-нибудь легкоплавкой фритты к ангобу после обжига может привести его к состоянию больше похожему на глазурь.

Еще один эффективный способ использования ангоба: покрыть его очень тонким слоем матовой глазури. При обжиге такая глазурь, обычно непрозрачная, раскроет цвет ангоба и в то же время заклеит поверхность и придаст ей полуглазурованный вид. Такие поверхности, образованные ангобами, могут быть удивительно похожи на поверхность некоторых горных пород.

Ангобы можно наносить на поверхность глины, а затем частично затирать или соскребать, это подчеркнет рельеф поверхности. Например, светлый ангоб, нанесенный кистью на темную глину и затем частично удаленный губкой, поможет подчеркнуть текстуру, щели и бороздки будут покрыты ангобами, но выпуклости и края останутся темными.



Оксиды

Про все основные компоненты глазурей. Как они работают и за что отвечают.

Большинство материалов в керамике, включая те, которые мы используем в глазурях, находятся в форме оксидов. Готовая обожженная глазурь представляет собой смесь или расплав различных элементов, находящихся в оксидной форме. Поскольку в керамике мы постоянно имеем дело с оксидами, понимание этого термина крайне важно. Оксид — это химическая комбинация любого элемента с кислородом. Кислород является очень распространенным элементом, и в природе большинство элементов на поверхности земли вступили в соединение с ним. Кислород, конечно, всегда присутствует в атмосфере и в воде, и поэтому всегда доступен для химической реакции.

Мы все знакомы с окислением, даже если мы не знаем этого термина. Горение это типичный пример окисления. Углерод в древесине, угле или масле соединяется с кислородом воздуха, и в результате горения происходит химическая реакция, которая выделяет тепло. Продукт окисления — углекислый газ — становится частью атмосферы. А остатки, такие как зола, состоят в основном из материала, который уже и так находился в оксидной форме и поэтому не вступал в реакцию.

Ржавчина — ещё один знакомый пример окисления. Железо (Fe) соединяется с кислородом воздуха или воды и становится ржавчиной или оксидом железа (Fe_2O_3). Металлический хром не окисляется в обычных атмосферных условиях, поэтому его добавляют в сталь, чтобы предотвратить коррозию. Нержавеющая сталь — это сплав стали и хрома.

Как и большинство химических реакций, окислению способствует тепло. Когда земная кора была ещё горячей, окисление составляющих ее элементов было более быстрым и полным, чем это происходит сейчас при более низких температурах. По этой причине почти все земные материалы являются оксидами. В керамике мы подвергаем материалы влиянию относительно высоких температур, и готовые керамические изделия полностью состоят из оксидов, даже если при смешивании массы используются материалы, не находящиеся в оксидной форме.

Давайте сначала рассмотрим оксиды, которые попадают в готовую глазурь, а затем сырье, из которого эти оксиды получены.



Оксиды в глазури

Список оксидов широко используемых в глазурях:

PbO Оксид свинца	SrO Оксид стронция
Na_2O Оксид натрия	SbO Оксид сурьмы
K_2O Оксид калия	B_2O_3 Оксид бора
CaO Оксид кальция	ZnO Оксид цинка
MgO Оксид магния	Al_2O_3 Оксид алюминия
BaO Оксид бария	TiO_2 Оксид титана
Li_2O Оксид лития	SiO_2 Оксид кремния

Следует подчеркнуть, что перечисленные выше оксиды являются оксидами, которые образуют саму глазурь, и что, за некоторыми исключениями, эти оксиды не придают глазури никакого цвета. Исключением является оксид свинца, который придает глазури слабый желтоватый цвет, и комбинации свинца и сурьмы, которые придают цвет, известный как желтый Неаполь. Удобно сначала изучить базовую глазурь, а потом изучить способы ее окрашивания. На практике красители обычно добавляют в небольших количествах к базовой глазури.

СТЕКЛООБРАЗОВАТЕЛИ

Оксид кремния

Кремнезём является основным материалом стекла. Глиняные глазури преимущественно состоят из кремнезёма, а другие ингредиенты, добавляются, чтобы понизить его температуру плавления или придать глазури какое-то особое свойство, например непрозрачность или матовость.

Низкотемпературные глазури, которые созревают при температуре ниже 1050° С, содержат около двух частей кремнезёма на одну часть других ингредиентов. В высокотемпературной глазури, созревающей при температуре 1250 ° или выше, в три или четыре раза больше кремнезёма, чем всех других ингредиентов вместе взятых.

Диоксид кремния имеет несколько полиморфных модификаций. Самая распространённая из них на поверхности земли — кварц. При нормальных условиях диоксид кремния чаще всего находится в полиморфной модификации α-кварца, которая при температуре выше +573 °С обратимо переходит в β-кварц. При дальнейшем повышении температуры кварц переходит в тридимит и кристобалит. Эти полиморфные модификации устойчивы при высоких температурах и низких давлениях. В природе также встречаются другие формы: опал, халцедон, кварцин, лютецит, аутигенный кварц.

Около 60 процентов земной коры состоит из кремнезёма — факт, который указывает на его твердость, долговечность и устойчивость к химическим изменениям или растворению. Эти свойства он придаёт глазури, и поэтому она должна включать в себя как можно больше кремнезёма. Высокотемпературные глазури тверже низкотемпературных, потому что в них может быть включено больше кремнезёма. Стекловидный кремнезём имеет низкий коэффициент расширения, и поэтому его присутствие в глазури контролирует посадку глазури на черепок.

Кремнезём не имеет нежелательных свойств при использовании в глазури, за исключением того, что, когда он присутствует в чрезмерных количествах, он может вызвать недожог глазури при заданной температуре или расстекловывание и образование кристаллов.

Оксид бора

Все глазури основаны только на одиннадцати оксидах. Это оксиды кремния, алюминия, лития, натрия, калия, магния, кальция, стронция, бария, цинка и бора. Есть и другие, но это либо красители, либо добавки или не используемые сильно токсичные вещества, как свинец. Эти основные одиннадцать элементов составляют 99% глазури. Первую десятку можно делить ещё на две группы: стеклообразователи и флюсы. Но остается бор. Что это — стеклообразователь или флюс?

Все флюсы, кроме цинка, находятся в первых двух столбцах периодической таблицы. Щелочные в первом столбце и щелочноземельные во втором. Элементы в одном столбце действуют похоже и немного отличаются от элементов в другом столбце, но все это флюсы. Функция флюсов — снижение температуры плавления стеклообразователей. В процессе флюсы влияют на цвет, прочность, химическую и механическую стойкость глазурей.

Исторически сложилось, что бор — это флюс, потому что мы используем его, чтобы глазури плавились на низких и средних температурах. Вот откуда возникает путаница. Дело в том, что бор — стеклообразователь. Чистый оксид бора образует стекло само по себе, также как это делает чистый кварц. Бор отличается от кремния тем, что оксид бора образует стекло на более низкой температуре, чем диоксид кремния.

Во всех глазурях используется кремнезём, и он, как ни крути, является наиболее распространенным материалом во всех глазурях, независимо от их температуры или типа. Кремнезём — второй по распространенности материал на Земле после железа — он дешевый и легко доступный. Чего не скажешь о боре. Материалы, содержащие бор, часто растворимы, недёшевы и трудно доступны.

Основные источники бора — это природные минералы колеманит ($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$) и улексит ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$). Есть ещё два других вида материалов, содержащих бор: фритты и растворимые источники.

Растворимые материалы: борная кислота ($B_2O_3 \cdot 3H_2O$) и бура, очень

хорошие источники бора. Проблема с этими материалами в том, что они очень хорошо растворяются в воде, что означает, что и бор растворяется в воде, в которой разводят глазурь. Когда глазурь высыхает, вода впитывается в глину а не остается в глазури. Это может изменить температуру плавления массы и глазури при обжиге.

По этой причине основным источником бора являются фритты. Фритты — замечательные материалы, поскольку они содержат бор в стабильной, минимально растворимой форме. Фритты — это по существу глазури, которые были расплавлены, а затем измельчены в порошок.

Бор и формула Зегера

Функция кремнезёма, глинозёма и флюсов хорошо показана в единой молекулярной формуле Зегера и на графике Сталла. Но бор не требуется для глазури на Δ11, для которого был разработан график Сталла. Поэтому в его работе бору не уделено должного внимания. Однако при обжиге на более низких температурах, бор сейчас играет такую же важную роль, какую раньше играл свинец.

График на рисунке №32 показывает количество бора, необходимое для любой температуры обжига. Синие области обозначают недожог, а остальные области очень глянцевые. Вертикальная ось — температура в градусах Цельсия, а горизонтальная ось — количество молекул бора, добавленных в базовую глазурь, согласно объединенной формуле Зегера.

Найдя нужную температуру и определив положение на косой линии вы можете вычислить количество молекул бора, нужное для плавления глазури при этой температуре. Этот график охватывает диапазон от Δ06 до Δ10.

Грубо говоря, можно определить необходимое количество бора как дополнительная 0,1 молекулы бора на каждые 50 °C ниже Δ10 (1305 °C). Бор — исключительно хороший материал для добавления в глазури, поскольку он помогает глазурям на более низких температурах быть таки-



Рисунок №32

Предельные значения для бора в глазурях. Синей штриховкой обозначена область недожога.

ми же прочными и устойчивыми к износу и химическому выщелачиванию, как и лучшие образцы глазурей на Δ10

Оксид бора можно использовать от самой низкой до самой высокой температуры в качестве основного или вспомогательного флюса. Он формирует бораты, которые уменьшают тепловое расширение глазури, и поэтому полезны для регулирования эффекта кракле. Оксид бора усиливает эффект красящих оксидов, и в этом отношении он похож на натрий и калий. Когда присутствует даже небольшое количество железа, оно может давать молочный или опалесцирующий синий цвет. Глазури для коммерческой посуды обычно изготавливают, используя в качестве флюса оксид свинца и оксид бора. Они отличаются своей гладкостью, отсутствием дефектов, широким диапазоном обжига и износоустойчивостью.

СТАБИЛИЗАТОРЫ

Оксид алюминия

Хотя глинозём используется в относительно небольших количествах, он вносит важный вклад в рабочие свойства глазури. Присутствие глинозёма делает расплавленную глазурь более вязкой и менее склонной стекать с вертикальных поверхностей. Другой ценной функцией глинозёма является предотвращение кристаллизации при охлаждении глазури. Без глинозёма многие глазури при медленном охлаждении приобретали бы шероховатую поверхность, или становились непрозрачными. Оксид алюминия в расплавленном стекле удерживает другие материалы от образования кристаллов.

Еще глинозём добавляет глазури твердости, долговечности и прочности на разрыв. Благодаря своей высокой температуре плавления придает непрозрачность и матовость любой глазури, если используется в количествах, превышающих определенное критическое значение, зависящее от типа глазури.

ОКСИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Оксид натрия

Оксид натрия химически очень активен и действует как сильный флюс. Он используется в глазурях от самого низкого температурного диапазона до высокого. Глазурь, в которой содержится много натрия, хорошо окрашивается добавлением металлических оксидов.

Одним из наиболее ярких примеров этого является бирюзовый цвет, который получается в результате добавления оксида меди в глазурь с вы-

соким содержанием натрия. Он называется "Египетский Синий". Недостатком натрия является очень высокий коэффициент расширения, что приводит к тому, что глазури с высоким содержанием натрия растрескиваются на большинстве керамических масс. Глазури с высоким содержанием натрия мягкие, легко изнашиваются и царапаются, и могут растворяться в кислотах. Многие из шедевров древней персидской керамики сейчас находятся в плохом состоянии из-за выветривания натриевой глазури. Ещё одна проблема состоит в том, что в природе встречается мало нерастворимых веществ, содержащих натрий. Однако натрий содержат многие полевые шпаты, и в небольших количествах его можно добавлять в глазурь в этой форме.

Используемый в умеренных количествах и в сочетании с другими флюсами, натрий является очень полезным оксидом в широком диапазоне температур. Натрий — важный компонент обычного стекла, которое в основном состоит из кремнезёма, натрия и кальция.

Оксид калия

Оксид калия очень похож по своему действию в глазури на натрий. Фактически, эти два оксида ведут себя так похоже, что их часто описывают символом «KNaO», что означает смесь натрия и калия в любой пропорции. Калий имеет те же преимущества и те же недостатки, что и натрий. Его влияние на цветовые отклики глазури похоже на влияние натрия, но с некоторыми различиями. Например, марганец в натриевой глазури дает красновато-фиолетовый цвет; в то время как в присутствии калия, он дает сине-фиолетовый. Калий имеет более низкий коэффициент расширения, чем натрий, но все ещё вызывает образование трещин.

Калий является очень активным флюсом и полезен в глазури при любых температурах. Единственным природным источником в нерастворимой форме является полевой шпат, и если в глазурь требуется добавить значительное количество калия, используют фритту.

Оксид лития

Оксид лития используется в качестве активного флюса, и его действие

в глазури несколько похоже на действие натрия. Его цветовая реакция также похожа на реакцию натрия и калия. Но источники оксида лития довольно дороги, что не позволяет его широко использовать в промышленности. Однако в студийной керамике литий становится все популярнее.

ОКСИДЫ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Оксид кальция

Большинство глазурей содержат оксид кальция, и, поскольку он очень распространенный и недорогой материал, который придает глазурям только желательные свойства, он является одним из наиболее полезных ингредиентов в глазури.

Хотя оксид кальция имеет очень высокую температуру плавления — 2572 °C — его основная функция в глазури — это флюс. В высокотемпературных глазурях он может быть основным флюсом, но при более низкой температуре вместе с кальцием нужно использовать другие флюсы — свинец, цинк или натрий.

Кальций способствует твердости и долговечности глазури и не вызывает затруднений при обжиге. Оксид кальция мало влияет на цвета, получаемые от окрашивающих оксидов. В восстановительных глазурях с серо-зеленый цвет, известный как селадон, поддерживается наличием значительного количества оксида кальция в глазури.

Присутствие кальция в низкотемпературных глазурях, которые содержат много оксида свинца или натрия, делает их более кислотостойкими и нерастворимыми. Когда в глазури используется слишком высокий процент оксида кальция, он создает матовую или шероховатую поверхность. Это связано с его высокой температурой плавления, и с девитрификацией, вызванной ограниченной растворимостью силиката кальция

в расплаве.

Оксид кальция полезен для производства полуматовых поверхностей. Увеличивая количество кальция в некоторых глазурях, можно получить матовую поверхность без существенного влияния на прозрачность глазури.

Оксид бария



Функция оксида бария и оксида кальция в глазури несколько схожа. Барий тоже тугоплавкий, и его следует использовать в меньших количествах, чем кальций, особенно в низкотемпературных глазурях. В высокотемпературной глазури оксид бария является флюсом, хотя и не очень активным.

Барий обычно используется для производства матовой глазури. В большинстве видов глазури барий создает очень приятную мягкую матовую поверхность. Когда в глазури присутствует значительное количество бора, добавка оксида бария не дает матовости. Присутствие оксида бария в высокотемпературных глазурях способствует появлению селадонового и железного синего цвета при восстановительном обжиге. Глянцевые содержащие медь голубые глазури тоже получают в расплавах с высоким содержанием бария.

Порошок карбоната бария ядовит. Порошок сульфата бария нерастворим и нетоксичен. Многие фритты содержат барий и считаются относительно безопасными для использования. Карбонат бария выполняет определенные физические и оксидные функции в керамических глазурях и изделиях, где барий сложно или дорого заменить. Карбонат бария поставляет BaO в глазури, которые могут растворяться в кислотах. Эта растворимость зависит от химического баланса глазури, то есть от степени, с которой она фиксирует молекулы BaO в структуре стекла. Таким образом, обсуждение токсичности бария связано с фактическим его использованием в мастерской и степенью растворимости изделий, изготовленных с использованием соединений бария.

В случаях, когда карбонат бария используется по химическим причинам, то есть для поставки BaO в глазурь, опасности, связанные с ее необработанной формой, можно минимизировать с помощью фритты.

Оксид магния

Оксид магния используется главным образом как высокотемпературный флюс. Он слишком огнеупорный, чтобы его можно было использовать в низкотемпературных глазурях с какими-либо целями, за исключением придания непрозрачности и матовости. Оксид магния может придать глазури гладкую маслянистую поверхность. Это особенно применимо к восстановительному обжигу. Высокотемпературные восстановительные глазури, содержащие оксид магния, обычно непрозрачные, гладкие, плотные и приятные на ощупь. Избыток оксида магния может также способствовать возникновению сборки и наколов.

Кобальт в глазурях с оксидом магния, дает фиолетовый цвет, а не обычный синий. На очень высоких температурах и в присутствии значительного количества оксида магния этот цвет может становиться крапчатым с полосами розового или ярко-красного цвета.

Оксид цинка

С химической точки зрения, цинк не щелочно-земельный металл. Но его оксид в глазури выполняет сходную им функцию и является очень полезным флюсом в среднем и высоком диапазоне температур. При использовании в небольших количествах он может быть очень активным. Он мало используется в глазурях, обжигаемых ниже Δ01 конуса, потому что при низких температурах он не обладает высокой флюсовой способностью.

Хотя оксид цинка не такой активный как оксид свинца, он используется для его замены. Чтобы избежать использования свинца, в Англии

была разработана так называемая бристольская глазурь. Это тип глазури, в которой в качестве основного флюса используется цинк, а в качестве вспомогательных флюсов — кальций, магний и барий. Глазури, в которых в качестве флюса использован цинк, склонны к сборке, а цвета могут получаться крапчатыми и искаженными. Присутствие оксида цинка оказывает сильное влияние на цвета, полученные от окрашивающих оксидов. Медь с цинком вместе дают яркую бирюзовую зелень. Хром в присутствии цинка получается розово-коричневый, а не зеленый. А олово может давать слегка розовые или коричневатые оттенки. Из-за этих особенных цветовых реакций глазурь с высоким содержанием цинка обычно не используется. Однако цинк и диоксид титана часто используют вместе для стимулирования развития кристаллов в глазури.

РЕДКО ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ОКСИДЫ

Оксид стронция

Функция стронция в глазури очень похожа на функцию кальция. Но поскольку стронций дороже и не имеет явных преимуществ перед кальцием, он мало используется.

Оксид сурьмы



Сурьма иногда используется в качестве замутнителя но главным образом используется для производства желтого Неаполитанского цвета, который является результатом сочетания оксида свинца и оксида сурьмы.

Оксид свинца



Оксид свинца использовался в течение многих лет в глазури в качестве флюса. Можно смешать его с кремнезёмом, не добавляя больше ничего, и мы все равно получим довольно хорошую низкотемпературную глазурь. Преимуществом оксида свинца является очень низкая температура плавления, благоприятное воздействие на большинство окрашивающих оксидов и склонность к образованию глянцевой, блестящей глазури. Он имеет довольно низкий коэффициент расширения, что делает свинцовые глазури подходящими к большинству керамических масс. Свинцовую глазурь можно легко сделать прозрачной, просвечивающей, белой, непрозрачной, матовой или текстурированной путем изменения состава и добавления подходящих матирующих и замутняющих веществ.

Серьезный недостаток использования оксида свинца в глазури заключается в том, что в сыром состоянии он ядовит, и при его использовании необходимо принимать соответствующие меры предосторожности, чтобы избежать отравления свинцом. Отравиться свинцом можно проглатывая его, вдыхая пар, пыль, и даже через открытые порезы на коже. Симптомы отравления свинцом различны, и тяжело лечатся, поскольку свинец, попавший в организм, остается там навсегда. Художники, использующие свинцовую краску, часто страдают от отравления, Поэтому были установлены правила, запрещающие использование необработанных соединений свинца. Отравление свинцом происходит из за накопления свинца в организме, и даже минимальное количество, потребляемое ежедневно, в течение нескольких лет достигнет критического уровня.

Есть и ещё одна проблема. Некоторые свинцовые глазури после обжига могут быть растворимы в слабых кислотах, и существует вероятность того, что небольшие количества начнут попадать в пищу.

Выщелачивание свинца из глазури очень важно учитывать, если вы делаете посуду на низких температурах и используете материалы на основе свинца. За последнее десятилетие вся керамическая промышленность была вынуждена постепенно отойти от свинцовых глазурей и красок. Важно понимать, что использование свинцовой фритты не делает свин-

цовые глазури безопасными, а просто делает безопасным обращение со свинцовыми глазурями. Растворимость обожженной глазури зависит от ее химического состава и способа обжига. Если вы не знаете формулу используемой глазури, проверьте ее, не думайте, что она не содержит свинца.

Сама по себе растворимость глазури не такая большая проблема в краткосрочной перспективе. Согласно исследованиям, проведенным совместно с токсикологами, водой сложно выщелочить из обожженного изделия столько металлов, чтобы превысить критическую норму для человека (Мэтью Кац, Даниэль Родес). Но в биологии человека нет места свинцу. Он заменяет кальций в нервных путях и в основном портит жизнь. Человечество не придумало эффективного способа, чтобы избавить наши тела от свинца, который мы накапливаем в течение жизни.

В течение жизни свинец накапливается в организме и никак не выводится. Поэтому можно сказать, что с возрастом концентрация свинца в крови только возрастает. Это приводит к очень серьезным последствиям у взрослых. А у детей высокое содержание свинца в организме приводит к снижению уровня интеллекта. Средний уровень содержания свинца в крови у детей значительно снизился по сравнению с прежними десятилетиями, когда свинец содержался в бензине, красках и сантехнике, не говоря уже о керамике. Но если у ребенка со средним на сегодняшний день «низким» уровнем содержания свинца в крови поднять концентрацию до уровня, который десятилетия назад считался низким и практически безвредным, то его IQ снизится сильнее, чем если бы вы взяли ребенка с десятикратным увеличением количества свинца в крови. Ущерб считается необратимым.

Сейчас мировое научное сообщество считает, что не существует «безопасного» уровня свинца. Власти устанавливают политику, побуждающую людей уменьшить любые шансы вредного воздействия, которому они подвергаются.

Цвета в глазури

Некоторые металлические оксиды — железа, меди, марганца и кобальта — легко растворяются в стекле. Растворившись, они придают ему характерный цвет. Эффект в готовой глазури можно сравнить с добавлением красителя в воду.

Цвет любого прозрачного вещества — это результат избирательного поглощения определенных длин волн. Цвет, который приобретает глазурь от добавления красящего оксида редко связан с цветом самого оксида. Исключением является зеленый оксид хрома. Часто бывает так, что финальный цвет глазури такой же, как цвет водного раствора солей металла, используемого для окрашивания глазури. Здесь кобальт является исключением. Соли кобальта розовые в водном растворе. Растворитель сильно влияет на цвета. Отсюда и разнообразие оттенков и цветов, когда один и тот же элемент расплавляется в стекле вместе с различными модификаторами.

Несмотря на то, что в качестве красителей в глазури используются только несколько оксидов, существует много условий и переменных, изменяя которые можно получить практически неограниченное количество цветов. Именно эта большая изменчивость делает изучение глазурей настолько увлекательным.

Оксид железа

Оксид железа — пожалуй, самый важный из окрашивающих оксидов. Земля в целом содержит очень значительный процент железа, и, все глины имеют довольно темный цвет после обжига из-за присутствия в них оксида железа. Характерные коричневые, рыжие, желтые или серые цвета большинства камней, песков и почв — результат присутствия оксида железа в этих материалах. Глиняные массы, в которых содержится небольшое количество оксида железа, будут кремовыми или желтыми;

в то время как те, которые содержат значительное количество оксида железа, получат красновато-коричневый или шоколадный цвет. Глины, содержащие значительное количество железа, и созревающие в среднем диапазоне температур, от Δ02 до Δ5, под прозрачной глазурью будут более серыми и тусклыми по цвету, чем массы с низкой температурой обжига.

Глиняные массы, обожженные на Δ5 и выше, будут ещё более приглушенными по цвету. В таких массах оксид железа вызывает очень приглушенный коричневый или серый цвет. Восстановительный обжиг расширяет этот диапазон цветов.

Оксид железа часто рассматривается как примесь, и для предотвращения загрязнения глины и глазури железом требуется немало усилий. Многие коммерческие изделия из керамики, включая посуду и сантехнику, традиционно белого цвета, а пятнышки, вызванные следами железа, считаются серьезными дефектами.

В течение нескольких поколений керамисты занимались совершенствованием чистого белого фарфора, производство которого было освоено в Китае более 1000 лет назад. Без сомнения, белизна приобретает престижное значение из-за трудностей ее достижения и из-за ее связи с прекрасными изделиями Востока и с дорогими ранними фарфоровыми изделиями Европы.

Заводы, производящие белую посуду, должны быть специально оборудованы для предотвращения загрязнения частицами железа. Размольные мельницы облицованы фарфоровыми блоками, а магнитные фильтры удаляют более крупные частицы железа, которые могли попасть в массу. Студийный гончар, однако, как правило терпимо относится к железу в своих материалах и максимально использует разнообразные эффекты, которые оно естественным образом придает всем изделиям.

Растворенный в глазури оксид железа дает широкий спектр цветов. Фактически, китайские гончары периода классической династии Сун почти полностью полагались на оксид железа в качестве красителя. Относительно широкий диапазон цвета глазури, который может быть по-

лучен из железа, обусловлен его растворимостью в стекле, чувствительностью к изменениям состава глазури и реакцией на атмосферу в печи.

Железо обычно добавляют в глазури в виде оксида железа Fe_2O_3. Минеральное название оксида железа — гематит. Его обычно называют красным оксидом железа из-за его плотного бордового цвета. Красный оксид железа является стабильной формой железа; и независимо от того, в какой форме железо вводится в массы или глазури, окислительный эффект обжига превращает его в Fe_2O_3.

Двухвалентное железо или черный оксид железа, имеющий формулу FeO, также может использоваться в качестве красителя для глазури, и в большинстве случаев он дает тот же цвет, что и красный оксид железа. Как видно из формулы, в нем больше железа по отношению к кислороду, чем в красном оксиде железа, и по этой причине можно ожидать, что он будет давать более темные цвета при использовании в таком же количестве.

Красный оксид железа имеет более мелкий размер частиц, чем черный, и поэтому лучше использовать именно его, если мы хотим, чтобы оксид полностью растворился в глазури.

Поскольку обычные красные глины содержат до 8 процентов железа, такие глины можно добавлять в глазури в качестве источника оксида железа. Большинство рецептов глазури требуют немного глины; и если используется красная глина, глазурь будет окрашена так, как если бы в нее добавили немного оксида железа. Если нужно получить грубые крапчатые эффекты, в глазурь может быть добавлен оксид железа в виде Крокуса Мартиса, красной железосодержащей глины, глиняного шликера, молотой ржавчины или окалины. Некоторые глинистые минералы содержат железо, марганец и другие оксиды металлов и могут использоваться для окрашивания ангобов, глиняных масс или глазурей.

Оксид железа будет давать теплые оттенки в глазури от светло-коричневого или соломенного до темно-коричневого или черного. Один процент оксида железа, добавляемый в глазурь, дает заметный оттенок. Три процента дают средний оттенок, 5 процентов — сильный, а более 7 про-

центов обычно дают темно-коричневый или черный цвет.

В свинцовой глазури оксид железа дает теплые мягкие цвета: желтовато-коричневый, янтарный, красновато-коричневый или темно-красный. В свинцовых низкотемпературных глазурях с добавлением от 2 до 5 процентов оксида железа можно получить довольно яркие янтарные тона. При более высоких температурах в диапазоне от Δ01 до Δ5 конуса, когда содержание свинца в глазури меньше, цвета, выделяемые оксидом железа, становятся более приглушенными.

Когда оксид железа используется в свинцовых глазурях, которые содержат оксид олова, он дает кремовый цвет с красно-коричневыми участками в тонких слоях, например на кромках чашек. Такие глазури могут быть очень красивыми, особенно на текстурированных поверхностях.

В щелочной глазури оксид железа дает более холодные тона желтого и коричневого цветов.

Если в глазури, содержащие оксид цинка, добавляют оксид железа, цвет может быть довольно тусклым и мутным. В целом, базовые глазури без оксида цинка дают самые красивые цвета. Когда к большинству глазурей добавляют больше 7 процентов оксида железа, получается темно-коричневый или черный цвет. Такие черные глазури могут быть очень глянцевыми и почти зеркальными. Оксид железа является активным флюсом, и даже небольшое его количество делает глазурь заметно более жидкой. Иногда матовая глазурь, становится глянцевой при добавлении всего 2 или 3 процентов оксида железа.

Если в глазури содержится значительное количество оксида железа, она может кристаллизоваться при охлаждении. В свинцовой глазури эти кристаллы железа могут быть ярко окрашены в желтый и красный цвета. Таким образом производятся авантюриновые глазури.

Железо очень полезно для изменения цвета, получаемого из других оксидов. Например, глазури, которые окрашены в желтый, синий или зеленый цвета с помощью оксида ванадия, кобальта или меди, могут потерять сочность и образовывать более тонкие и глубокие оттенки цветов

после добавления небольших количеств оксида железа.

Кроме придания теплых цветов, оксид железа также используется для производства специальных типов глазурей, известных как селадон и теммоку.

Оксид меди

Оксид меди использовалась с давних времен для получения глазури синих и зеленых цветов. Некоторые из самых ранних известных примеров глазурованной керамики, изготовленной в Египте около 3000 г. до н.э., покрыты щелочной глазурью, окрашенной в синий цвет оксидом меди.

Карбонат меди — наиболее распространенный источник оксида меди — представляет собой светло-зеленый порошок, с очень мелкими частицами и имеющий формулу $CuCO_3$. Иногда используется черный оксид меди. Он несколько грубее по размеру зерна, и, как видно из его формулы CuO, дает больше меди на единицу веса, чем карбонат меди.

Оксид меди хорошо растворяется в глазури. Он тщательно смешивается с расплавленной глазурью во время обжига, даже если плохо измельчен в сырой глазури. Оксид меди, как и оксид железа — сильный флюс, и его добавление может сделать глазурь заметно более жидкой и, как следствие, глянцевой.

Один процент оксида меди дает легкий оттенок цвета большинству глазурей. От двух до трех процентов дают насыщенный цвет. Более пяти процентов оксида меди дают темную или металлическую поверхность зеленого или черного цвета.

Оксид меди, добавляемый в сильно щелочную глазурь, образует бирюзовый или синий цвет. Это красивый и знакомый цвет, ассоциирующийся с египетской и персидской керамикой. Голубому цвету способствует отсутствие или небольшое количество оксида алюминия, а для получе-

ния самых насыщенных оттенков нужно увеличить содержание натрия или калия в глазури. Два процента оксида меди, добавленного в щелочную глазурь, дадут насыщенный цвет. Сильно щелочные глазури обычно дают цек на подавляющем большинстве глиняных масс, но этот дефект можно допустить ради медного синего цвета.

В борных глазурях, например, в колеманитовой глазури, добавки оксида меди дают зеленовато-бирюзовый цвет. Они могут быть очень глубокими и красивыми по цвету, особенно когда непрозрачны. Когда базовая глазурь с очень высоким содержанием бария окрашивается оксидом меди, результатом будет необычайно насыщенный синий или сине-зеленый.

Выше Δ8 конуса оксид меди начинает испаряться и влиять на цвет других глазурованных изделий в печи. При восстановительном обжиге оксид меди дает насыщенный медно-красный цвет.

В небольших количествах медь считается относительно безопасной. Однако при добавлении в стабильные глазури, медь значительно увеличивает их растворимость. Особенно это опасно в случае свинцовых глазурей.

Пороговое предельное значение меди — 1 миллиграмм на кубический метр вдыхаемого воздуха. Для сравнения, оксид железа считается безопасным материалом при 5 мг, каолин — 2 мг, карбонат бария — 0,5 мг, кварц — 0,1–0,05 мг.

При проглатывании медь не так токсична, как многие другие металлы (это не тяжелый металл). Стандарт для воды — 1,3 мг/л в расчете на его влияние на вкус, а не на токсичность (для кадмия это значение равно 0,005 мг/л). Летучая медь, выделяемая при определенных методах обжига, может вызвать отравление металлической медью. Если воздействие ограничено, это временное состояние, которое проходит само по себе.

Оксид кобальта

Оксид кобальта является наиболее стабильным и надежным глазурным красителем. Он дает одинаковый оттенок синего цвета почти во всех типах глазури и при любых условиях обжига. Чаще всего применяется карбонат кобальта в виде порошка светло-пурпурного цвета с формулой $CoCO_3$ или черный оксид кобальта — CoO. Карбонат отличается меньшим размером частиц.

Оксид кобальта является наиболее мощным окрасочным оксидом. Четверти процента в глазури достаточно, чтобы дать средний синий цвет. Половина процента дает насыщенный синий цвет, а 1% — насыщенный темно-синий. Количества, превышающие 1%, дают плотный синий или черный. В щелочной глазури оксид кобальта дает чрезвычайно яркий синий цвет.

Другие виды глазури, окрашенные оксидом кобальта, имеют несколько менее интенсивный цвет. Если в состав глазури входит оксид магния в довольно больших количествах, 0,2 эквивалента или более, оксид кобальта окрашивает глазурь в сиренево-голубой. В глазури, обожженной на Δ9 конус или выше, комбинации магния и оксида кобальта могут давать эффекты, выглядящие как пятна красного, розового и фиолетового цветов. Цвета глазури такого типа очень трудно контролировать или повторить, потому что они проявляются в очень узких диапазонах температур.

Цвет оксида кобальта в глазури настолько сильный, устойчивый и однородный по оттенку, что утомляет большинство гончаров и они теряют к нему интерес. Действительно, оксид кобальта сам по себе дает довольно резкий цвет. Но его можно красиво и тонко варьировать путем добавления железа, рутила, марганца и никеля.

Глазури, содержащие оксид кобальта, могут нуждаться в дополнительном помоле для устранения крапинок и пятен на готовой глазури.

Оксид хрома

Оксид хрома — самый универсальный. Он окрашивает глазурь в красные, желтые, розовые, коричневые или зеленые цвета, в зависимости от ее типа и температуры обжига.

Если в глазури нет оксида цинка и не слишком много свинца, оксид хрома дает довольно плотный зеленый цвет. Обычно он не так привлекателен, как зеленый, оксида меди, особенно если используется более 1% оксида хрома. Количества от половины до трёх процентов оксида хрома могут быть использованы для получения зелени различной интенсивности.

В низкотемпературных свинцовых глазурях, которые содержат более 0,7 эквивалента оксида свинца и имеют низкое содержанием глинозёма, оксид хрома может давать ярко-оранжевый или красный цвет. Температура обжига хромово-красной глазури должна быть очень низкой, ниже Δ08 конуса. От одного до двух процентов оксида хрома достаточно для получения цвета, который имеет тенденцию быть несколько мутноватым из-за кристаллов на поверхности глазури.

Свинцовые низкотемпературные глазури, которые содержат немного натрия, могут давать яркий желтый цвет, если добавить в них около одного процента оксида хрома. И здесь, как и в случае хромовой красной глазури, температура обжига должна быть низкой.

Глазури, содержащие одновременно оксид хрома и оксид цинка — коричневые. Так делаются коричневые подглазурные краски. Обычно для получения достаточно насыщенных оттенков в цинковой глазури требуется небольшое количество оксида хрома, а при использовании более двух процентов, цвет становится тяжелым и тусклым.

Когда оксид хрома добавляется в базовую глазурь, которая содержит оксид олова, цвет глазури может стать розовым или коричневато-красным.

Менее половины процента оксида хрома достаточно, чтобы придать

глазури которая содержит пять процентов оксида олова, розовый оттенок. В этой комбинации возможны насыщенные и разнообразные тона розового, серовато-розового и теплого коричневого цветов, но добиться настоящего красного цвета с помощью этой комбинации нельзя.

Когда оксид хрома и оксид кобальта вместе добавляют в глазурь, и обжигают в восстановительной среде на Δ9 конус или выше, получают красивые оттенки сине-зеленого. Наиболее приятные цвета дают небольшие количества — меньше половины процента оксида кобальта, и меньше процента оксида хрома.

Оксид хрома начинает активно испаряться выше Δ6 конуса, и иногда глазури, содержащие оксид олова, могут быть испещрены розовыми или коричневыми пятнами из-за испарения хрома из какого-то изделия, стоящего рядом в печи. Оксид хрома сам по себе достаточно тугоплавкий и не растворяется в глазури так же легко, как оксиды железа, меди или кобальта. Оксид хрома может быть введен в глазурь как зеленый оксид хрома Cr_2O_3 или в виде дихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Второй материал, однако, растворим и ядовит.

Оксид марганца

Марганец дает глазури фиолетовый или коричневый цвет. Обычным его источником является карбонат марганца, $MnCO_3$, — очень тонкий порошок розового цвета, или черный диоксид марганца MnO_2. Черный марганец используется в массах, где нужен более крупный размер зерна, чтобы образовались крапинки на поверхности.

Марганец по сравнению с кобальтом или медью является слабым красителем, и обычно требуется два или три процента, чтобы получить ярко выраженный цвет.

В сильно щелочной глазури марганец дает насыщенный сине-фиолетовый или сливовый цвет. В свинцовой глазури он дает более мягкий пурпурный цвет, менее интенсивный и с коричневым оттенком. При темпе-

ратуре выше Δ6 конуса, марганец дает нейтральный коричневый цвет, а в восстановительной среде — очень бледный коричневый.

В некоторых глазурях карбонат марганца может вызвать образование пузырей. В сочетании с небольшим количеством железа оксид марганца может дать насыщенные оттенки холодного коричневого цвета. В сочетании с небольшим количеством оксида кобальта он может давать глубокий фиолетовый или сливовый цвета.

Значительные количества марганца используются в металлизированных глазурях для раку, около 20%. До 10% марганца добавляют для окрашивания глиняных масс в темно-серый и черный цвет. Во время обжига они могут выделять очень вредные для здоровья испарения. Вентиляция в этом случае обязательна. Стоять с подветренной стороны или рядом с открытыми печами раку, нагруженными марганцевыми глазурями, тоже не следует.

А опасны ли глиняные массы с марганцевыми гранулами, которые используют для создания крапчатых поверхностей? Такие массы содержат около 0,2% гранул марганца размером 60-80 меш. Подавляющее большинство частиц остаются внутри массы и как бы заключены в глиняную оболочку. Только крошечный процент частиц попадает на поверхность, но и он по большей части поглощается глазурью. Частицы, которые смогли пройти через слой глазури на поверхность уже значительно разбавлены и защищены от вымывания расплавом глазури, который их окружает. Таким образом, общая площадь марганцевой глазури на поверхности чрезвычайно мала. Несмотря на это, всегда могут быть исключения, гранулы могут быть крупными, а подглазурные краски и ангобы концентрированными. Так что, если в глазури или глиняной массе есть марганец, будьте начеку.

Оксид никеля

Распространенными формами оксида никеля, используемого в глазурях, являются зеленый оксид никеля, NiO и черный оксид никеля —

Ni_2O_3. Оксид никеля дает довольно широкое разнообразие цветов в глазури, но его наиболее типичный цвет — коричневый. Цвета, полученные из никеля, довольно неопределенны, и по этой причине он мало используется в качестве красителя для глазури сам по себе. Небольшие количества оксида никеля — менее одного процента — дадут серый цвет в большинстве базовых глазурей, а два процента — коричневый. Цвет, полученный с использованием только оксида никеля, довольно тусклый. Он более полезен для изменения цветов, полученных от других окрашивающих оксидов, и когда около половины процента оксида никеля добавляется в глазури в дополнение к окрашивающим оксидам, таким как кобальт, железо или медь, могут появиться красивые приглушенные оттенки.

В некоторых случаях оксид никеля может давать необычные и непредсказуемые цвета. В базовых глазурях с высоким содержанием цинка, на Δ8 конусе и выше, никель может вызывать яркие желтоватые или пурпурные тона или даже синий цвет. Эти цвета, однако, очень неопределенные и их трудно повторить.

Оксид никеля очень тугоплавкий и при добавлении более двух процентов в уже матовые глазури может сделать их чрезмерно шероховатыми.

Оксид ванадия

Оксид ванадия обычно используют в глазури в качестве пигмента, который получают путем сочетания пятиокиси ванадия V_2O_5 с оксидом олова. В таком пигменте олово формирует основную часть материала. Ванадиевый краситель придает глазури желтый цвет. Из-за довольно небольшого количества оксида ванадия в пигменте, для окрашивания глазурей его требуется достаточно много. Пять процентов обычно дают слабый желтый цвет, а восемь-десять процентов — сильный желтый. Поскольку в пигменте присутствует олово, оно придает глазури непрозрачность. Если базовая глазурь уже содержит оксид олова и для окраски добавлен ванадиевый пигмент, в составе глазури может оказаться

слишком много олова, что приведет к появлению недожженной поверхности.

Двуокись титана

Действует в глазури как глушитель, а в присутствии железа — и как красящий компонент, давая окраску цвета слоновой кости. Для усиления глушащей способности двуокиси титана к ней добавляют оксид цинка, которая способствует образованию $2ZnO{\cdot}TiO_2$ — соединения, обладающего кристаллическим строением и слабой растворимостью в глазури. Двуокись титана повышает температуру плавкости глазури. Чистый оксид титана плавится при температуре около 1800 °С и придает глазури большую кислотоупорность.

Рутил

Рутил — это руда, содержащая оксид титана и оксид железа. Он используется в глазури в качестве источника титана, при условии, что цвет, вносимый железом, не является нежелательным. Рутил придает глазури светло-коричневый цвет. Его тонирующая способность, однако, является слабой из-за относительно небольшого количества присутствующего железа, и его чаще используют для влияния на текстуру глазури, чем для изменения цвета. Рутил обладает свойством производить крапины в глазурях. Три-пять процентов — это обычное количество, добавляемое в глазурь. В глазури, содержащей B_2O_3, рутил может вызывать выраженные полосы или пятна, особенно в непрозрачных и слегка окрашенных каким-либо другим оксидом. В свинцовой глазури текстура, вызванная рутилом, может быть менее заметной. Помимо того, что он способствует неоднородности цвета и добавляет теплый коричневый оттенок, рутил также служит для увеличения непрозрачности глазури, особенно

при использовании в количестве более пяти процентов.

Рутил, добавленный к глазурям, содержащим медь, железо, кобальт или хром, может дать красиво серые текстурированные цвета.

Ильменит

Как и рутил, ильменит — это руда, содержащая титан и железо. Ильменит содержит более высокий процент железа. Как краситель, он дает эффекты, подобные тем, которые получают из черного оксида железа, особенно если он хорошо растирается в глазури. Ильменит используется главным образом из-за его влияния на текстуру и в качестве средства добавляющего крапинки и пятна на массы и глазури. При использовании в гранулированной форме, не проходящей через сито 80 меш, ильменит будет образовывать заметные крапинки. Если в глазури также присутствуют другие окрашивающие оксиды, пятна могут быть окружены тонкими желтыми ореолами, которые придают глазури очень сложную и интересную поверхность. От одного до трёх процентов ильменита достаточно, чтобы придать заметный цвет и текстуру. При добавлении в глиняные массы или ангобы, ильменит затемняет их и оставляет те же пятна и точки.

Хромат железа

Хромат железа используется в глазури для получения оттенков серого, коричневого или черного цвета. В большинстве глазурей, два процента дают выраженное потемнение цвета. Если базовая глазурь содержит цинк, хромат железа даст коричневый цвет. Если в глазури присутствует олово, то от добавления хромата железа можно ожидать розового или красновато-коричневого цвета. В целом, хромат железа, имеющий формулу $FeCrO_4$, окрашивает глазурь примерно так, как и следовало ожидать от добавления двух материалов — железа и хрома. Он наиболее полезен в качестве модификатора других цветов, хотя, когда мы хотим

получить нейтральный серый, хромат железа иногда дает оттенки, которые не могут быть получены никакой другой комбинацией оксидов. Хромат железа обычно используется в ангобах для придания серого цвета.

Кадмий и селен

Кадмий и селен используются для производства красной глазури. Краситель может содержать двадцать процентов селена и восемьдесят процентов сульфида кадмия. Фактически приготовленный краситель представляет собой сплав CdSe и CdS. Такие красители дают яркий, почти спектрально-красный цвет при низкотемпературных обжигах. Для того, чтобы красный цвет не исчез, глазурь нужно охлаждать достаточно быстро. При производстве красного цвета из кадмия и селена лучше всего приобретать готовые красители и полагаться на рекомендацию поставщика относительно подходящей для глазури.

Оксид кадмия содержится в большинстве ярко красных и оранжевых глазурей. Сам по себе он растворим и токсичен, по этой причине его используют в составе пигментов. Кадмиево-цирконовый пигмент — это гранулы, где кадмий заключен в оболочку из нерастворимого циркония. Эти гранулы не растворяются в глазури и в воде и поэтому пигмент становится относительно безопасен. Нельзя размалывать такие гранулированные пигменты, он потеряет свою безопасность, станет частично растворим и не даст нужного цвета.

Двуокись олова

Из-за своей дефицитности часто заменяется другими глушителями, например оксидом или силикатом циркония — цирконом. Однако она ещё используется в практике, ибо ее кроющая способность выше, чем других глушителей. Введенная в глазурь в количестве шести-восьми процентов, она делает глазурь непрозрачной — белой — способной закрыть черепок любого цвета. Степень глушения зависит от состава глазури. На-

пример, богатые кремнезёмом составы глушатся с большим трудом, так как растворяют в себе некоторое количество двуокиси олова. А при значительном количестве глинозёма достаточно добавить совсем немного глушителя, чтобы достигнуть непрозрачности. Двуокись олова повышает термические и упругие свойства глазури, увеличивает химическую стойкость, а также меняет эффекты большинства образующих цвет окислов.

Оксид сурьмы



В основном применяется как глушитель с высокой кроющей способностью. В некоторых условиях оксид сурьмы может окрашивать глазури в желтые цвета.

Представляет собой сильно ядовитое, слабо растворимое в воде соединение. Из-за большой кристаллизационной способности глазурь может получиться матовой, если добавка сурьмы производилась без фриттования. Присутствие сурьмы в глазури повышает ее вязкость, поэтому не следует добавлять ее более чем восемь-девять процентов. Ее глушащее действие проявляется при температурах ниже 1150 °С . Смесь, состоящая из 15 частей свинцового сурика, 10 частей окиси сурьмы и 4 окиси олова, кальцинированная при 925 °С , после измельчения и промывания дает стойкий желтый краситель. Как окислы, так и другие соединения сурьмы в восстановительной среде восстанавливаются подобно свинцовым соединениям. В присутствии последних они обычно дают желтые цвета.

Пигменты

В дополнение к металлическим оксидам, используемым для окрашивания глазурей, имеется также большое разнообразие пигментов, которые изготавливаются фабрично. Пигменты можно добавлять в глазурь таким же образом, как и оксиды металлов. Конечно, пигменты готовятся из оксидов металлов, но сплавляются с другими веществами для получения определенных цветов. Розовые пигменты, например, сделаны из

комбинации хрома и оксида олова. Хотя керамист не знает точно, какие оксиды содержатся в каком-либо конкретном коммерческом пигменте, поскольку их производители часто не публикуют свои формулы, он может эффективно их использовать после того, как экспериментально выяснит, какие цвета они дают в конкретных базовых глазурях. На самом деле, использование коммерческих пигментов в качестве красителей глазури имеет некоторые преимущества. Тонкие оттенки серого, розового, розовато-лилового, серо-зеленого или серо-голубого иногда легче получить с их помощью, чем путем добавления в глазурь очень небольших количеств оксида хрома, хромата железа, оксида кобальта и тому подобного. Пигменты также очень полезны в качестве модификаторов других цветов, полученных из оксидов. Например, кобальтовые глазури могут быть эффективно смягчены коммерческим «серым» пигментом.

Люстры

Люстры — это способ надглазурного оформления, когда на поверхности глазури образуется тонкая металлическая пленка. Есть два типа люстровых красок: в одном случае результат достигается в окислительном огне с помощью восстановителей; а в другом случае используется восстановительная атмосфера в печи. Люстры первого типа наносятся на глазурь в форме солей металлов в сочетании с резинатами, а также в маслянистую среду. Резинат натрия готовят путем кипячения щелочи и канифоли. Этот материал затем объединяется с солями металлов, либо в форме хлоридов, либо нитратов. Люстр наносится на глазурованную поверхность и обжигается. Углерод, образуемый смолой и маслом, восстанавливает металл, который образует очень тонкую пленку на глазури.

Другой тип люстров для восстановительной атмосферы. В этом процессе соли металлов наносятся на посуду без какого-либо локального восстановителя. В качестве источников металлов используются сульфат меди, нитрат серебра, хлорид золота и субнитрат висмута. Люстровая медь дает красный, лососевый или золотой цвет; золото дает красновато-фиолетовый цвет; серебро дает желтоватый цвет слоновой кости, а от висмута поверхность начинает радужно переливаться.

Люстровые препараты жидкого золота

Препараты жидкого золота представляют собой раствор органического соединения золота, так называемого «харца», в смеси со скипидаром, нитробензолом и хлороформом с содержанием 10—12% золота, 0,02—0,03% Rh; 0,35—0,08% Cr_2O_3 и 0,4—0,5% Bi_2O_3.

Препарат жидкого золота применяется для раскраски фарфорово-фаянсовых изделий и стекла. После обжига на изделиях получается зеркально-блестящая пленка. Оттенки зависят от концентрации препарата и от добавок незначительного количества других соединений металлов — родия, серебра, хрома. Разбавленный препарат (6–8%) не выдерживает температуры выше 600 °С. Некоторые специально приготовленные препараты дают матовость после обжига.

1. Золото на фарфоровых изделиях обжигается при температуре 790–830 °С с выдержкой 20 минут, иначе пленка будет непрочна. При температуре выше 830 °С золото «выгорает».

2. Золото необходимо обжигать отдельно от красок и глазурей, так как на золотую пленку вредно действуют пары органических связующих. Особенно вредно действует соленистый ангидрид селеновых красок, который разрушает флюс золотой пленки.

3. Обжиг фаянса, декорированного золотом, проводится при температуре 760–790 °С.

4. На стеклянной посуде золото обжигается при температуре 540–600 °С, а на хрустале — при температуре около 450 °С. Толщина золотой пленки на изделиях составляет около 0,1 мк.

Способы смешивания цветных глазурей

Чтобы окрасить глазурь в нужный оттенок, в бесцветную глазурь добавляют окрашивающие оксиды. Бесцветная глазурь, в которую будут добавляться красители, называется «базовой». Обычно окрашивающие оксиды считаются добавками к основной глазури, а количество их в формуле Зегера указывается в дополнительных процентах. Например, глазурь, которая содержит 2 процента железа, будет содержать 100 частей глазури и 2 части оксида железа. При использовании этого метода общее количество глазури и добавленных в нее красителей составляет более 100 процентов.

Очень просто изготовить цветную глазурь, если у вас уже есть опробованная и надежная базовая смесь. Чтобы окрасить ее, нужно просто добавить несколько процентов красящего оксида. В следующем списке приведены приблизительные количества окрашивающих оксидов, которые используются для получения оттенков средней насыщенности:

Оксид кобальта	0,5 – 1 %
Оксид железа	1 – 10 %
Оксид меди	2 – 5 %
Оксид хрома	2 – 5 %
Оксид никеля	0,5 – 3%
Оксид марганца	2 – 6 %
Оксид Титана	2 – 10 %

Проведите несколько проб с использованием железа, меди и кобальта, чтобы определить цвета, возникающие в результате добавления различного количества этих оксидов. Когда тестируется прозрачная глазурь, может быть целесообразно попробовать также параллельную серию с непрозрачной глазурью, добавляя в нее оксид олова или циркония. Когда прозрачную глазурь наносят поверх темной глины, результаты могут быть несколько разочаровывающими, потому что некоторые цвета, осо-

бенно синий и зеленый, будут казаться темными и неявными из-за темного цвета массы.

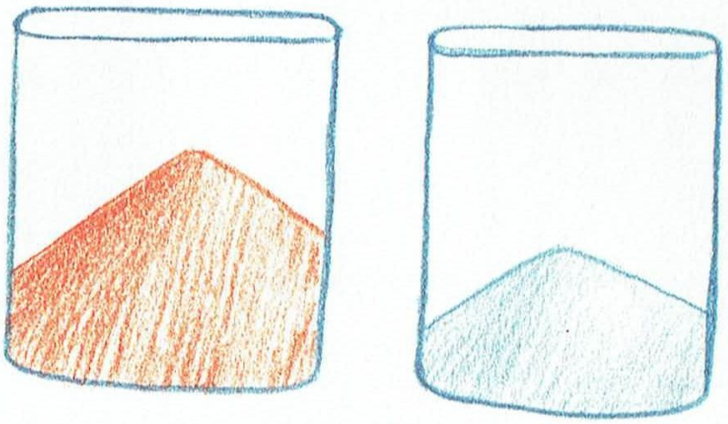
Линейное смешивание

Неплохой результат можно получить, добавляя в глазурь всего один оксид, но наиболее захватывающие цвета глазури обычно являются результатом добавления двух или более красителей. Такие составы получают путем методического смешивания или путем добавления оксидов, которые, предположительно, являются благоприятными и обещают дать хорошие результаты. Или можно просто добавлять различные материалы в базовую глазурь и смотреть, что произойдет. При методическом смешивании определенный процент тестов окажется неудовлетворительным и даст только мутные и бесперспективные цвета. Но есть также вероятность того, что методическое смешивание приведет к красивым комбинациям, которые сложно достичь другими подходами. Простейший методический метод — линейное смешивание. Этот вид смешивания позволяет увидеть градацию цветовых откликов между двумя цветами.

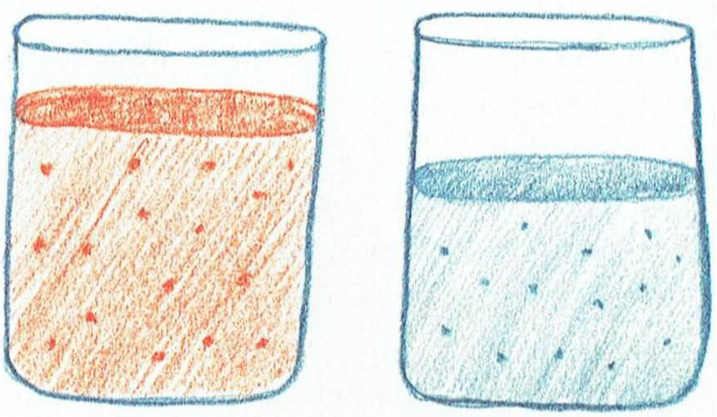
Линейное смешивание — полезный инструмент для объединения двух разных рецептов. Обычно два рецепта — это разные глазури. Можно смешать две глазури в разных пропорциях, чтобы создать новый рецепт. Линейное смешивание также используются для тестирования красящих оксидов, например, можно проверить, какой эффект даст постепенное добавление оксида железа в прозрачную глазурь.

Диапазон смешивания произвольный: вы можете начинать с 0% и доходить до 100% или выбрать любой промежуточный диапазон.

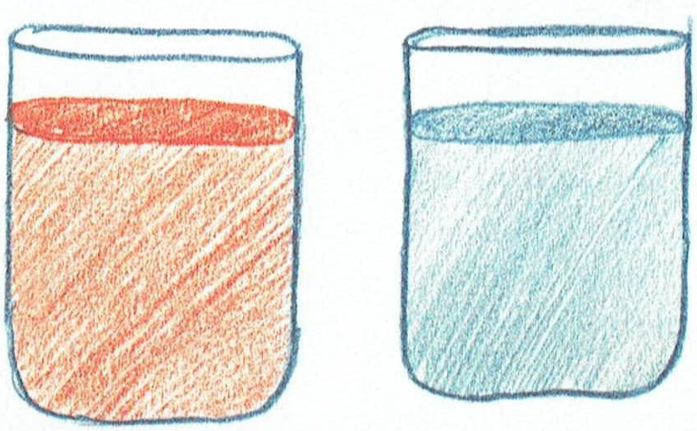
Например, при добавлении красного оксида железа в прозрачную глазурь в количествах от 0% до 10% достаточно шага в 1%, чтобы после восстановительного обжига увидеть постепенный переход от прозрачной глазури к голубому селадону (1%), зеленому селадону (2%), темно-зеленому селадону (3-4%), коричневому и тэнмоку (7-10%).



Взвесьте одинаковое количество обоих компонентов



Добавьте воды и процедите глазури



Долейте воды так, чтобы объёмы сравнялись

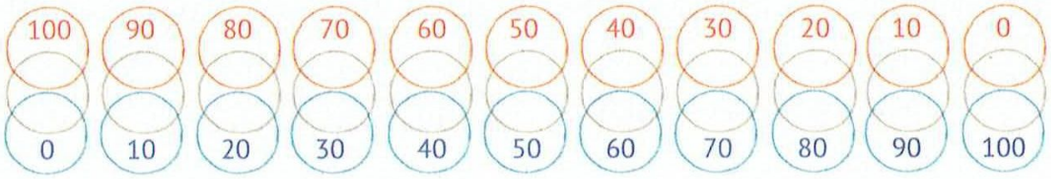


Рисунок №33

Смешивание двух компонентов в 10 шагов с шагом 10%

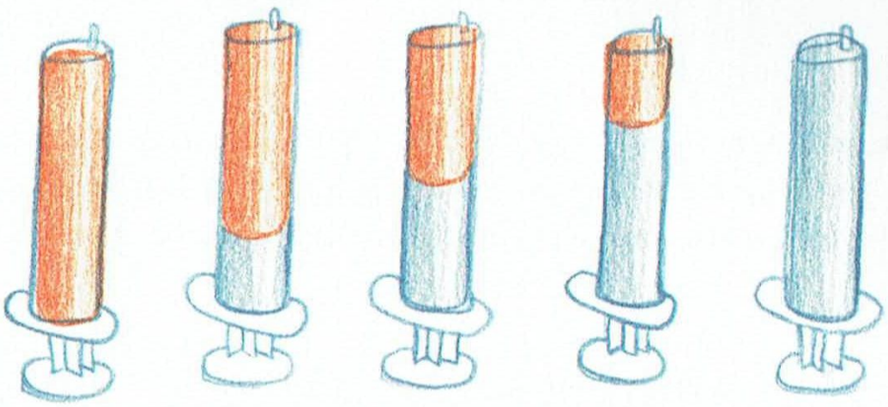
Чтобы проиллюстрировать линейное смешивание, вот пример смешивания двух компонентов в 10 шагов с шагом 10%. Если вы уже знаете как выглядят 100%-ные смеси, можно удалить их из теста. Тем не менее, все обжиги проходят по-разному и бывает полезно оставить и их.

Вы можете смешивать каждый тест по отдельности, но проще будет сначала сделать только левый и правый пробник. Используя шприц, вы легко смешаете составы для остальных.

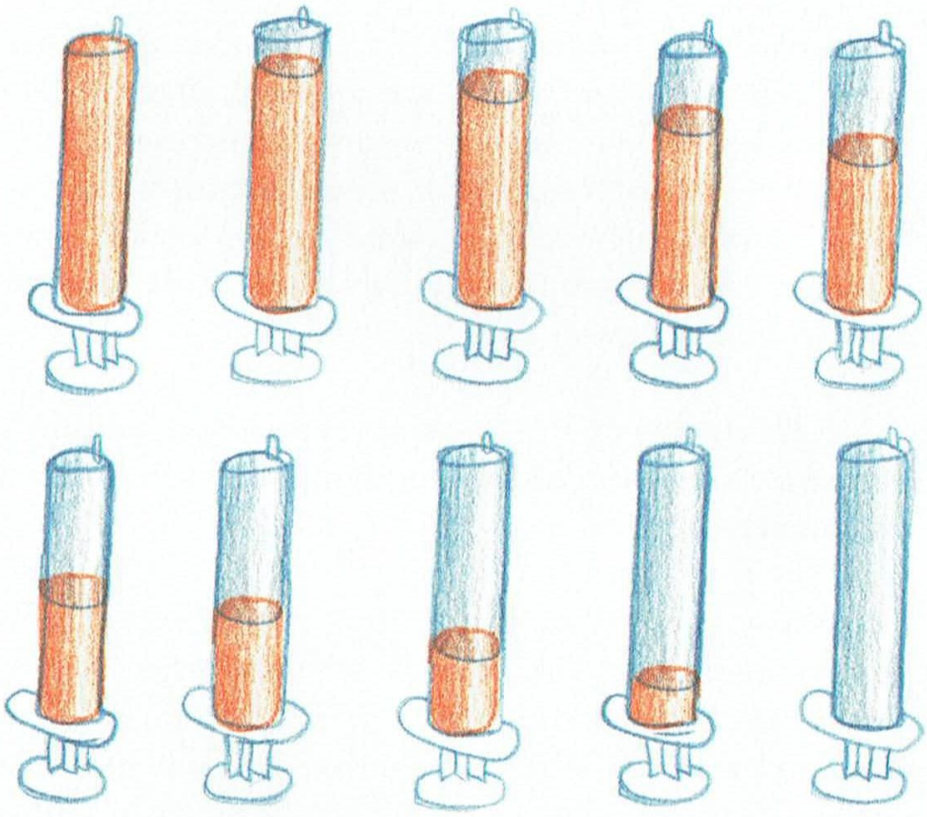
Ян Керри популяризировал объемное смешивание. Сначала смешайте одинаковый вес каждой глазури. Потом добавьте немного воды и тщательно профильтруйте. И, наконец, добавьте воду в каждую глазурь так, чтобы их объемы стали равны. Теперь две глазури готовы к смешиванию.

На рисунке №34 приведена иллюстрация смешивания в шприце объемом 20 мл. Как вы можете видеть, для шага в 10% с использованием шприца на 20 мл нам нужно как минимум 20 + 18 + 16 + 14 + 12 + 10 + 8 + 6 + 4 + 2 = 110 мл каждого 100%-ного рецепта. То есть по 100 грамм каждой глазури должно быть достаточно.

Каждый раз перед тем, как набрать глазурь в шприц, обязательно перемешайте глазурь и убедитесь, что она не расслоилась.



Смешивание двух компонентов с шагом 25%



Смешивание двух компонентов с шагом 10%

Рисунок №34

Смешивание компонентов в шприце 20мл.

Трёхосное смешивание

Керамические рецепты — это сложное взаимодействие множества переменных. Трехосное смешивание оперирует тремя переменными, что делает их более полезными для исследования керамических глазурей и масс.

Ниже приведена четырехрядная трехкомпонентная схема смешивания с диапазоном 0–100% для каждого компонента. Внешние края схемы — это просто линейные смеси двух цветов, в то время как средняя область содержит смеси всех трех переменных.

Размер, переменные и диапазоны трёхосного смешивания полностью зависят от вас. Четырёхрядная схема с диапазонами, начинающимися с 0%, имеет ограниченное применение при тестировании смесей всех трех переменных. Вы можете настроить ее так, чтобы диапазон тестирования находился между 20% и 80%, чтобы каждый тест включал некоторый процент от каждой переменной. Или для более точного результата можно составить пятирядную схему.

Ниже приведена пятистрочная трёхосная схема с диапазоном 20 –100% для каждого цвета. Поскольку диапазон начинается с 20%, каждый тест включает все три переменные.

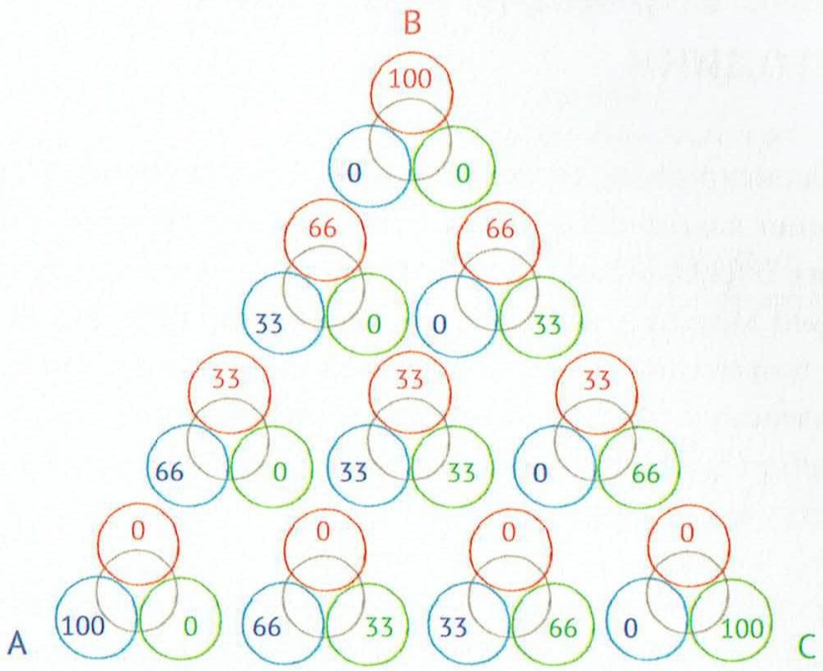
Количество тестов, требуемых для трёхосного смешивания, может быть определено последовательностью треугольных чисел. Для трёхосного смешивания только с одним рядом нам, конечно, нужен только один тест. Но их число увеличивается очень быстро, когда мы добавляем строки: 2 ряда — 3 теста, 5 рядов — 15 тестов, 11 рядов — 66 тестов и так далее.

Диапазоны:

A: 100% – 0%

B: 100% – 0%

C: 100% – 0%



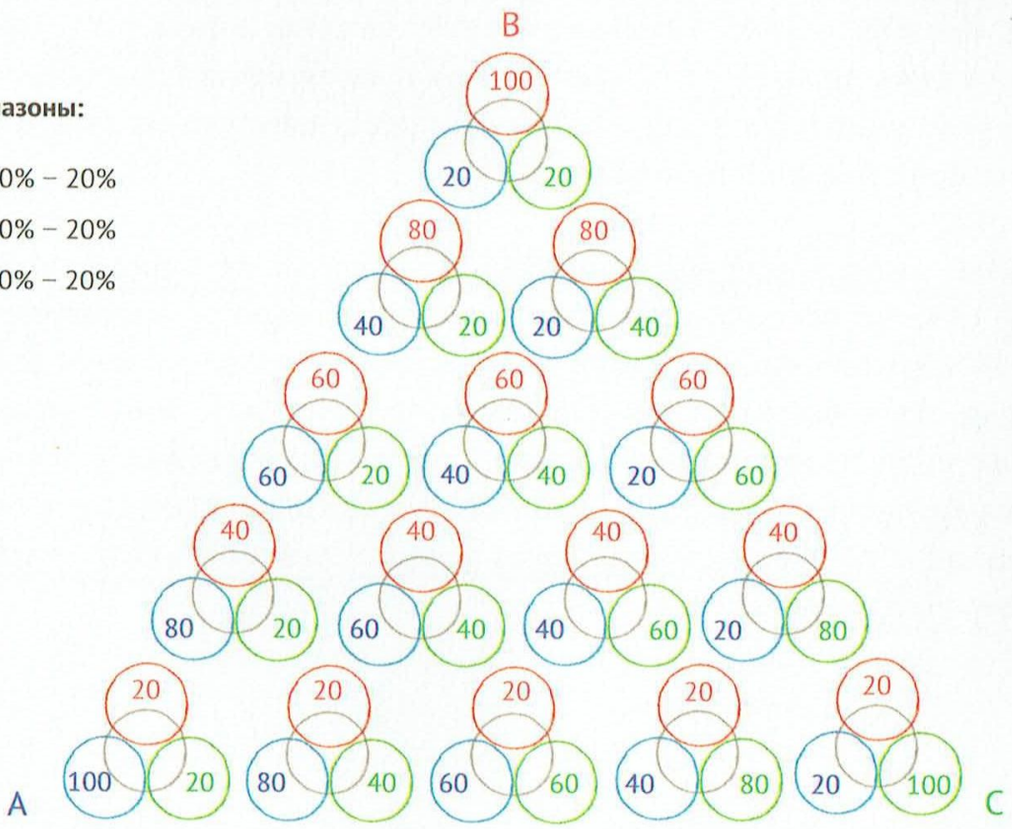
Трёхосное смешивание в четыре строки.

Диапазоны:

A: 100% – 20%

B: 100% – 20%

C: 100% – 20%



Пятистрочная трёхосная схема смешивания с диапазоном 20 – 100% для каждого цвета.

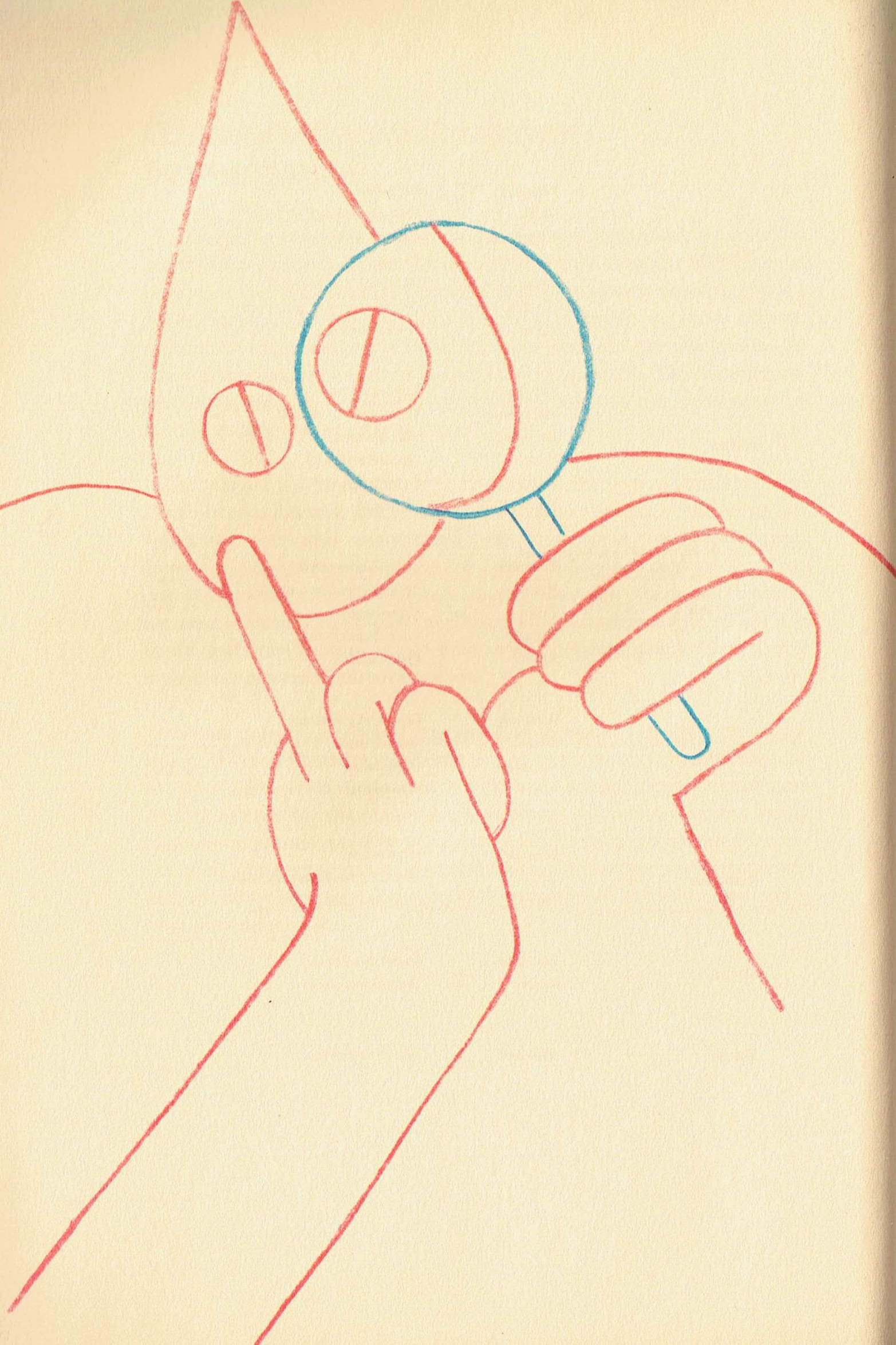
Создание вариаций глазури без методики

Экспериментировать можно на основе любой базовой глазури без использования какого-либо метода смешивания, а путем выдвижения гипотез и их опробования. Опытный керамист может перейти сразу к потенциально многообещающим смесям и получить хорошие цвета с меньшими затратами времени на тестирование, чем потребовалось бы при использовании какой-либо системы смешивания. Такой метод позволяет пробовать необычные и странные комбинации, некоторые из которых могут оказаться полезными.

Следующий список приведен в качестве общего руководства по комбинациям красителей для глазури. Он распространяется только на два красителя, а следует подчеркнуть, что сложные и интересные цвета являются результатом смешивания трех или более окрашивающих оксидов. Количество используемых цветов, конечно, оказывает большое влияние на результирующий цвет. Когда в глазури используются два или более красящих оксида, количество каждого нужно уменьшить, чтобы избежать чрезмерно темных цветов.

Черные глазури получают смешивая нескольких окрашивающих оксидов. Обычно используются оксиды кобальта, железа, меди и марганца. Приблизительно 2 процента любых трех из них дадут черный цвет в большинстве базовых глазурей. Сложность состоит в том, что, когда получается насыщенный черный цвет, глазурь из-за добавления значительного количества флюса в виде оксидов металлов становится слишком жидкой. Зеркальный глянцевый черный цвет получают смешивая оксиды меди и железа.

Железо	+	Кобальт	=	Серо-синий
		Медь		Тёплый зелёный, черный
		Марганец		Коричневый
		Ванадий		Охровый
		Титан		Охровый, коричневый
		Никель		От коричневого до серого
		Хром		Темно-зелёный
Медь	+	Кобальт	=	Сине-зелёный
		Марганец		Коричневый, черный
		Ванадий		Жёлто-зеленый
		Титан		Тёплый зелёный
		Никель		Серо-зелёный
		Хром		Зелёный
Марганец	+	Ванадий	=	Жёлто-коричневый
		Никель		Серый или коричневый
		Титан		Коричневый
		Кобальт		Сине-фиолетовый
		Хром		Коричневый
Никель	+	Ванадий	=	Серый, коричневый
		Титан		Коричневый
		Кобальт		Серо-синий
		Хром		Коричневый
Кобальт	+	Ванадий	=	Горчичный
		Титан		Тёплый синий или серо-синий
		Хром		Сине-зелёный
Титан	+	Ванадий	=	Охристо-жёлтый
		Хром		Тёплый зелёный
Хром	+	Ванадий	=	Жёлто-зелёный



Посадка глазурей

Почему трещит глазурь? Целая глава об этом.

Здесь мы обсудим некоторые аспекты подгонки глазури к массе и некоторые дефекты глазури, возникшие в результате неправильного ее наложения.

Глазурь на поверхности изделия подвергается сжатиям и растяжениям. Природа керамики в том, чтобы быть сильной на сжатие, но слабой на растяжение. Отсюда следует, что хорошо подогнанная и устойчивая глазурь должна находиться в сжатии.

Физическим свойством массы и глазури, которое определяет степень сжатия или растяжения, является тепловое расширение. Это изменение линейных размеров и формы тела при изменении его температуры. Тепловое расширение массы или глазури зависит, по большей части, от его состава и режима нагрева. Поскольку состав массы и глазури может изменяться независимо друг от друга, гончар имеет возможность регулировать тепловое расширение одного или обоих элементов так, чтобы обеспечить надлежащую посадку глазури.

Расширение глазури

Керамические материалы при нагреве расширяются, а при охлаждении сжимаются, причем в разных интервалах температур эти процессы проходят по-разному, но в общем, с повышением температуры расширение становится все большим и большим. Для практики достаточно знать их среднее линейное или объемное расширение, равное утроенному линейному расширению; его устанавливают для интересующего интервала температур, например между 20 и 600 °С или 20 и 400 °С .

В противоположность металлам, керамические материалы имеют совсем небольшое линейное расширение, определяемое величинами порядка 10^{-6}–10^{-7}, которые означают, что при нагреве на 1 °С они расширяются от одной миллионной до десятимиллионной части своей первоначальной длины. Несмотря на малые величины расширений составляющих глазурь окислов, на практике в расплавленной глазури они ведут себя по-разному. Например, оксид натрия (Na_2O) расширяется во много десятков раз больше, чем борный ангидрид (B_2O_3) или оксид магния (MgO)

Коэффициенты линейного расширения многих керамических глазурей составляют в среднем 7×10^{-6}. Это значит, что глазурный слой длиной 1 см при нагреве на 1 °С расширится на 0,000007 см, а, скажем, квадратная гладкая плитка со стороной 24 см даст удлинение $0{,}000007\times24 = 0{,}000168$ см. Если нагреть ее на 900 °С это составит $0{,}000168\times900 = 0{,}15$ см $= 1{,}5$ мм. Как видим, величина удлинения довольно заметная. Но на ту же величину глазурный слой должен стремиться сжаться при охлаждении.

Чистое кварцевое стекло имеет один из самых низких коэффициентов расширения $5{,}5\times10^{-7}$. Расширение увеличивается по мере добавления таких флюсов, как Na_2O, K_2O, CaO и MgO, к кварцевому стеклу, Этот эффект обусловлен добавлением дополнительных ионов O^{-2} сверх количества, необходимого для удовлетворения требований тетраэдрической конструкции иона Si^{+4}. Дополнительный кислород разрушает трехмер-

SiO_2	$0{,}37 \times 10^{-7}$	ZnO	$1{,}0 \times 10^{-7}$
Al_2O_3	$0{,}61 \times 10^{-7}$	CaO	$1{,}5 \times 10^{-7}$
B_2O_3	$0{,}29 \times 10^{-7}$	MgO	$0{,}3 \times 10^{-7}$
Na_2O	$3{,}9 \times 10^{-7}$	BaO	$1{,}3 \times 10^{-7}$
K_2O	$3{,}3 \times 10^{-7}$	TiO_2	$1{,}5 \times 10^{-7}$
PbO	$0{,}8 \times 10^{-7}$	ZrO_2	$0{,}7 \times 10^{-7}$

Таблица №11-1

Коэффициенты линейного расширения различных оксидов для расчёта ктр глазури по Маклиндону при условии полного растворения в стекле.

ную структуру кварцевого стекла, тем самым ослабляя ее, что приводит к более высокому коэффициенту расширения. Как правило, чем больше кислорода присутствует, тем сильнее будет расширение, или, другими словами, чем больше соотношение кислорода к кремнию тем больше расширение.

Добавление B_2O_3 к натриево-силикатному стеклу приводит к снижению коэффициента расширения полученного стекла из-за способности иона B^{+3} связывать дополнительный кислород, поступающий от добавления флюса, в данном случае Na_2O. Это поддерживает трехмерную, прочную структуру стекла, которое имеет низкое расширение. Разрывы в структуре исчезают и количество слабых мест уменьшается. Такой способ применяют для изготовления натриево-боросиликатных стекол, используемых в кулинарной посуде. Расширение этого материала — 32×10^{-7}. Согласно Маклиндону, каждый оксид, используемый для получения желаемой характеристики, имеет свое индивидуальное влияние на тепловое расширение.

В глазури общий коэффициент расширения (а) зависит от химического состава. Каждый оксидный компонент вносит свою особую долю в общее расширение. Общее расширение (а) можно рассчитать по следующей формуле:

$$\alpha = a_1x_1 + a_2x_2 + a_nx_n$$

Где: a_1, a_2, a_n — массовые проценты каждого оксидного компонента, а x1 x2, xn — коэффициенты расширения для этого оксида.

Пример расчета коэффициента расширения глазури выглядит следующим образом:

Формула глазури

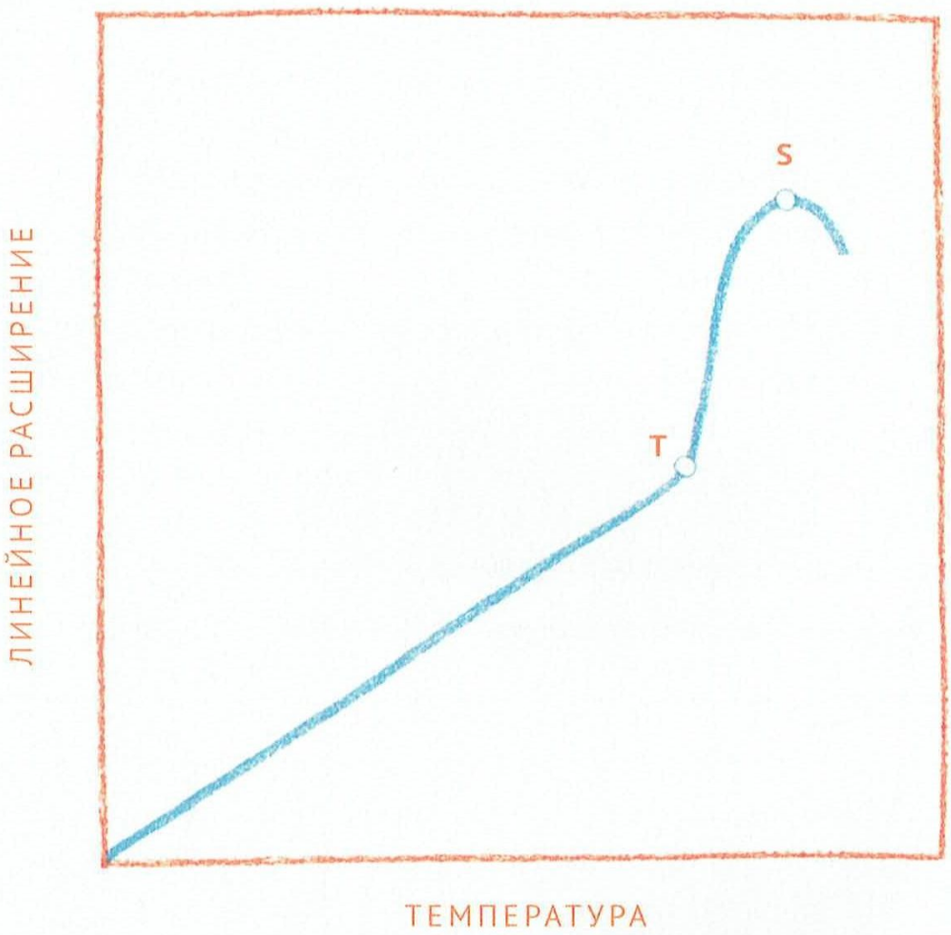
$R_2O + RO$		R_2O_3		RO_2	
K_2O	0,067				
Na_2O	0,015				
CaO	0,346				
MgO	0,124				
ZnO	0,318	Al_2O_3	0,261	SiO_2	2,363
Pbo	0,047				
BaO	0,082				
Всего:	**1,000**				

Такой метод является наиболее полезным, несмотря на небольшую ошибку в расчете расширения глазури (5%). Он показывает, какие оксиды вносят наибольший вклад в расширение, а содержание каких оксидов нужно откорректировать, чтобы получить наибольшее изменение в предпочтительном направлении.

	% оксида	×	Коэффициент расширения $\times 10^{-7}$		Влияние каждого оксида на итоговое расширение
K_2O	2,5	×	3,3	=	$8,3 \times 10^{-7}$
Na_2O	0,4	×	3,9	=	$1,6 \times 10^{-7}$
CaO	7,8	×	1,5	=	$11,7 \times 10^{-7}$
MgO	2,0	×	0,3	=	$0,6 \times 10^{-7}$
ZnO	10,4	×	1,0	=	$10,4 \times 10^{-7}$
PbO	4,2	×	0,8	=	$3,4 \times 10^{-7}$
BaO	5,1	×	1,3	=	$6,6 \times 10^{-7}$
Al_2O_3	10,7	×	0,61	=	$6,5 \times 10^{-7}$
SiO_2	57,0	×	0,37	=	$21,1 \times 10^{-7}$

Расчетный коэффициент термического расширения для глазури	$70,2 \times 10^{-7}$/ °C
Измеренный коэффициент термического расширения	$73,7 \times 10^{-7}$/ °C

Следует подчеркнуть, что такие расчеты действительны, только если все компоненты глазури находятся в растворе в стеклообразном состоянии. Любой нерастворенный кристаллический материал сведет на нет такой расчет. Глазури, которые могут образовывать кристаллы во время процесса охлаждения — авантюриновые или матовые, будут иметь характеристики, значительно отличающиеся от расчетных. По мере созревания глазури на границе раздела глазурь-масса возникает реакция, которая изменяет состав глазури в этой области. На этой границе часто развиваются кристаллы муллита и это изменяет коэффициент расширения. Ингредиенты, которые испаряются во время процесса плавления, изменяют конечный состав глазури. Соединения бора и фтора особенно чувствительны к улетучиванию. Тем не менее, такие вычисления полезны при настройке теплового расширения, хотя они могут быть не совсем точными.



Кривая теплового расширения глазури показана на рисунке сверху. При подъеме температуры от комнатной до точки T, которая называется точкой превращения, происходит равномерное расширение. После этого тепловой энергии становится достаточно, чтобы разорвать некоторые связи в стеклянной структуре и ослабить ее. От точки (T) до (S) расширение происходит быстрее . Точка (S) — это точка размягчения стекла. При этой температуре вязкость достаточно низкая, чтобы стекло начало течь. При этой температуре оно потечет под своим собственным весом и сразу же ослабит любое приложенное напряжение.

Расширение массы

Расширение обожженной керамической массы зависит от количества, пропорций и состава кристаллической и стеклообразной фаз, а также от температуры, при которой она была обожжена. При этом каждая кристаллическая фаза при расширении демонстрирует характерную особенность. Единственный способ определить ее — измерить. Как видно из кривой расширения кварца, показанной на рисунке №35, кристаллические материалы не всегда расширяются равномерно в указанном температурном диапазоне.

Добавление кремнезёма в массу обычно повышает её коэффициент расширения из-за сильного расширения кристаллических форм кварца и кристобалита. Но это не всегда так. Если в массе присутствует достаточно легкоплавкого стекла и если кремнезём добавлен в виде чрезвычайно мелкого порошка микронного размера, он перейдет в раствор в фазе остекления. Это приводит к созданию высококремнистого стекла с низким коэффициентом расширения. Фактически это один из возможных способов изготовления керамических материалов с низким тепловым расширением. Различные глины имеют в составе разное количество кварца, что обуславливает разную степень их расширения. Например, каменные массы благодаря наличию свободного кварца, расширяются сильнее, чем фарфоровые. Температура и время обжига влияют на относительное количество образующегося кварца и кристобалита и, следовательно, на расширение массы. Это продемонстрировано на рисунке №36.

Глина (A) представляет собой комовую глину, содержащую приблизительно 25% свободного кварца, и (B) комовую глину, содержащую 10% свободного кварца. Обе глины были предварительно обожжены при 1250 °C и 1190 °C.

Инверсия кристобалита в области низких температур присутствует только в массах, обожженных на 1250 °C и отсутствует в глинах, предварительно обожженных на 1190 °C, потому что кристобалит начинает

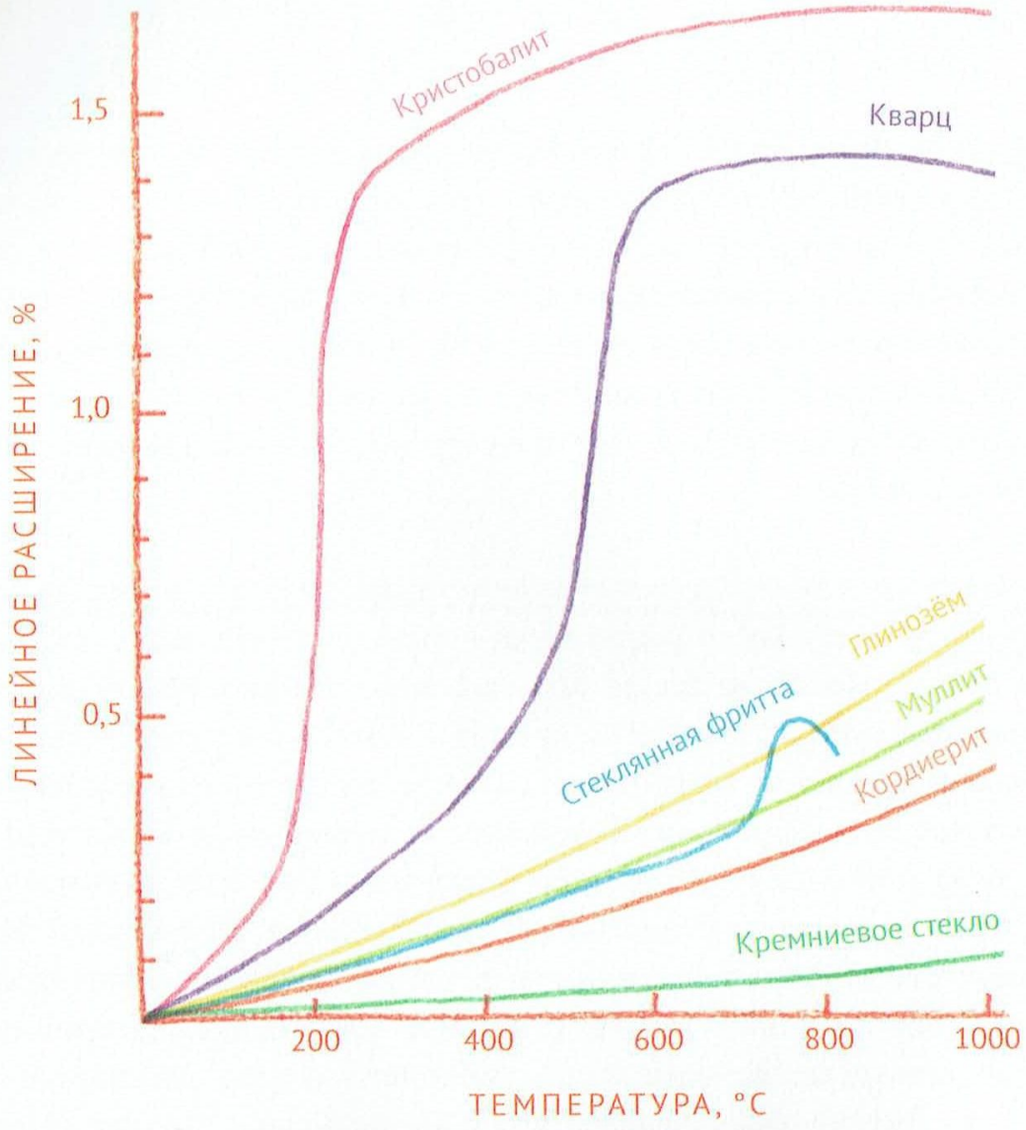


Рисунок №35

образовываться только с 1200 °С. С увеличением выдержки на 1250 °С присутствующий кварц может быть полностью превращен в кристобалит, и расширение в области низких температур возрастет, но будет сильно уменьшено при 573 °С. Также видно, что масса с более высоким содержанием кварца имеет более высокое тепловое расширение независимо от температуры предварительного обжига.

Свойства расширения беложгущейся массы зависят от ее состава. Расширение массы, содержащей 10% полевого шпата, выше, чем расширение массы с 30% полевого шпата. В массе с 10% полевого шпата отсут-

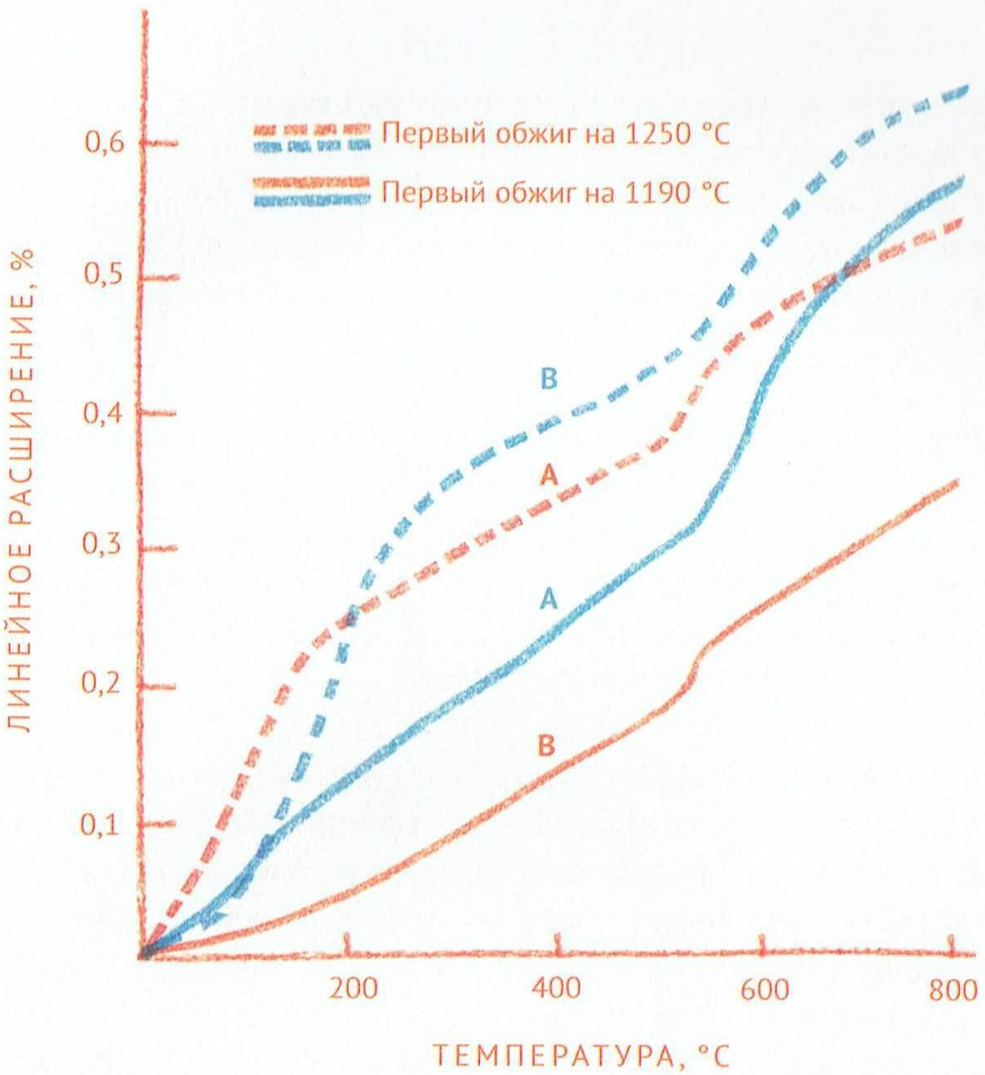


Рисунок №36

ствие стеклообразной фазы, достаточной для растворения значительных количеств кремнезёма, приводит к тому, что соотношение кристаллической и стекловидной фаз становится высоким. Это приводит к высокому тепловому расширению. Масса с 30% полевого шпата имеет меньшее расширение благодаря растворению в стеклообразной фазе значительного количества кремнезёма. Это приводит к уменьшению количества кристаллизующегося материала и увеличению содержания кремнезёма в стеклообразной фазе, что, как было сказано выше, уменьшает его расширение. Масса с 30% шпата имеет оптимальный баланс стеклянной и кристаллической фаз и, соответственно, самое низкое расширение.

Взаимодействие глазури с массой

После этого краткого введения в характеристики глазури и расширения масс мы можем рассмотреть, что происходит, когда они находятся в контакте и тесно связаны друг с другом. На рисунке №37А показаны взаимосвязи между характеристиками теплового расширения глазури и массы и напряжениями сжатия-растяжения, возникающими при охлаждении.

В приведенном примере глазурь имеет меньшую степень расширения, чем масса. При охлаждении от температуры (Ts), глазурь бы сократилась до размера (Cg), а масса до размера (Cb), если бы они были разъединены. Но так как они связаны вместе, после охлаждения глазурь будет находиться в состоянии сжатия, а масса — в состоянии растяжения. Это наиболее желательное и стабильное состояние.

Рассмотрим на рисунке №37Б глазурь с более высокой степенью расширения, чем у массы. При охлаждении от температуры (Ts), глазурь сократится до размера (Cg), а масса до (Cb), при условии, что они разделены. Поскольку они связаны друг с другом, глазурь находится в напряжении растяжения, а масса — в напряжении сжатия. Это способствует растрескиванию глазури. Результат видно на рисунке №38 Чем больше растягивающие напряжения в глазури, тем мельче сетка трещин. Для достижения декоративных эффектов, можно управлять размером сетки трещин путем изменения коэффициентов расширения массы и глазури.

Некоторые глазури более подвержены растрескиванию, чем другие. Матовая или кристаллическая глазурь может выдерживать растягивающие напряжения 1200 килограмм на квадратный сантиметр без растрескивания из-за присутствия в ней кристаллической фазы.

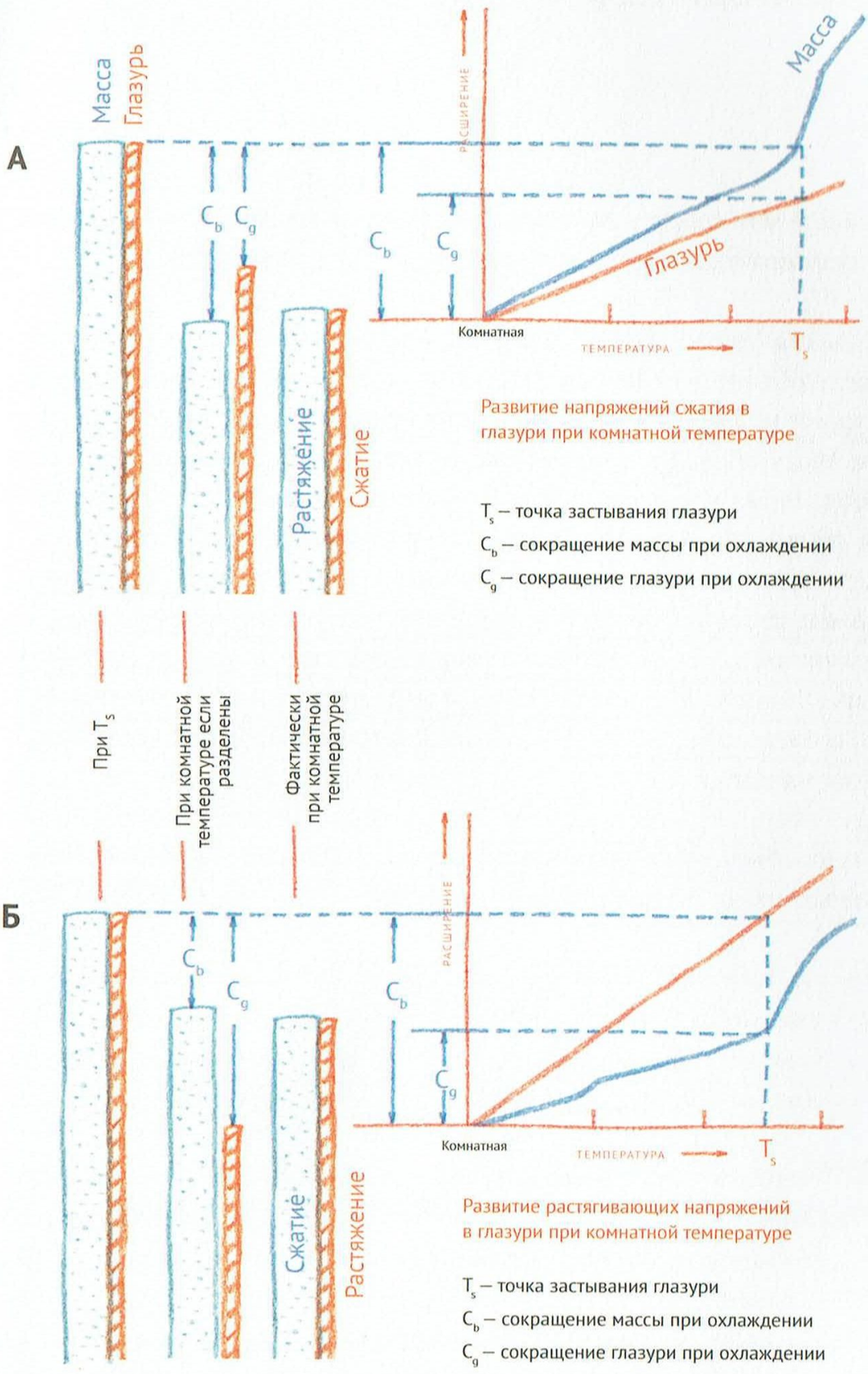

А
Масса
Глазурь
C_b
C_g
Растяжение
Сжатие
РАСШИРЕНИЕ
Масса
Глазурь
Комнатная
ТЕМПЕРАТУРА
T_s
Развитие напряжений сжатия в глазури при комнатной температуре
T_s – точка застывания глазури
C_b – сокращение массы при охлаждении
C_g – сокращение глазури при охлаждении
При T_s
При комнатной температуре если разделены
Фактически при комнатной температуре
Б
C_b
C_g
Сжатие
Растяжение
РАСШИРЕНИЕ
Комнатная
ТЕМПЕРАТУРА
T_s
Развитие растягивающих напряжений в глазури при комнатной температуре
T_s – точка застывания глазури
C_b – сокращение массы при охлаждении
C_g – сокращение глазури при охлаждении

Рисунок №37

Отложенный цек[1]

Если масса или глазурь изменят размеры уже после достижения комнатной температуры, картина напряжения также изменится.

Размеры глазури могут продолжать сокращаться в течение нескольких дней после обжига. Это связано с тем, что глазурь не достигла равновесных условий во время первоначального процесса охлаждения. Высокая вязкость глазури не позволяла ей сокращаться так сильно, как следовало бы и сокращение продолжается ещё некоторое время. Такое сжатие приводит к снижению первоначального напряжения сжатия, и глазурь может оказаться в напряжении растяжения и потрескаться. Замедленное сокращение глазури в итоге не превышает общее сокращение, следовательно, этот механизм не является серьезным фактором для отсроченного цека. Наиболее вероятной причиной отсроченного цека является влага проникающая в массу. Чаще это происходит в пористых и низкожгущихся массах.

Если масса была обожжена при температуре 700-950 ° С, в ней образовался метакаолин. Метакаолин может реагировать с водой при комнат-

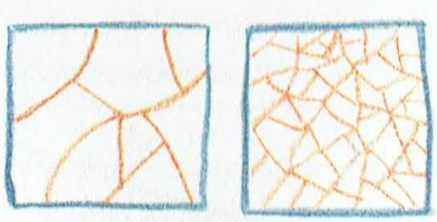


Рисунок №38

Растрескивание глазури при растяжении. Слабое напряжение слева, сильное справа.

[1] Цек – появление на глазури сетки тонких трещин. Понятие употребляется, если керамист хочет подчеркнуть нежелательность трещин. "Снова прозрачка цек дала". Если, напротив, появление трещин запланировано, то употребляется понятие кракле.

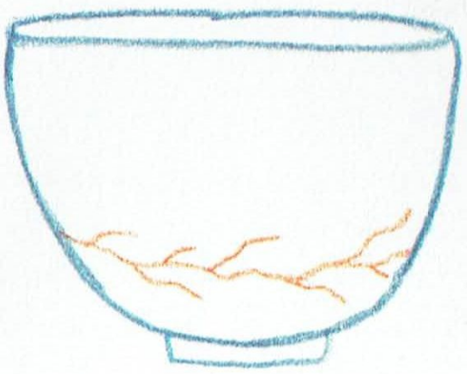


Рисунок №39

Дефект, возникающий во время процесса нанесения глазури из-за реакции воды с метакаолином во время нанесения глазури. Трещины становятся видны после обжига.

ной температуре и снова превращаться в каолинит. Этот процесс сопровождается значительным расширением, что может создавать проблемы как при нанесении глазури, так и после обжига. Рисунок №39 иллюстрирует дефект, возникающий во время процесса нанесения глазури из-за реакции воды с метакаолином, присутствующим в изделии, неправильно обожженном на бисквит. Посуда, на которой через несколько дней или месяцев развивается типичная сетка трещин, соответствующая растяжению глазури, несомненно, поглощает влагу и расширяется.

Стекловидная фаза глиняной массы также подвергается воздействию водяного пара, что приводит к образованию кристаллических фаз, имеющих больший объем, и это приводит к расширению массы. Некоторые высокощелочные глазури особенно чувствительны к этим реакциям.

Существует метод определения стойкости глазурованной массы к растрескиванию путем автоклавирования посуды при давлении пара 7 килограммов на квадратный сантиметр. Говорят, что если изделие не треснет через два часа при таком давлении, оно не треснет и через 20 лет. К сожалению, хотя испытание в автоклаве дает хорошее представление о предрасположенности к растрескиванию, оно не всегда позволяет предсказать, что произойдет при реальном использовании.

Дефекты сжатия

Слишком сильное сжатие в глазури также нежелательно. Это может привести к «отскоку» и облетанию глазури, или разрушению изделия. Отскок возникает в результате сжатия глазури, которое заставляет ее отделиться от массы на границе раздела. Это показано на рисунке №40А.

Если глазурь сжимается, масса будет находиться в напряжении растяжения. Эта ситуация обычно терпима, потому что обожженная масса усилена кристаллами и, следовательно, прочнее на растяжение, чем глазурь. Масса также имеет большее поперечное сечение, чем глазурь, это тоже влияет на прочность. Но если в массе все же возникает избыточное напряжение из-за чрезмерного сжатия глазури, масса может перестать растягиваться. Чаще всего, это происходит в самой тонкой, самой слабой части изделия. Это показано на рисунке №40В.

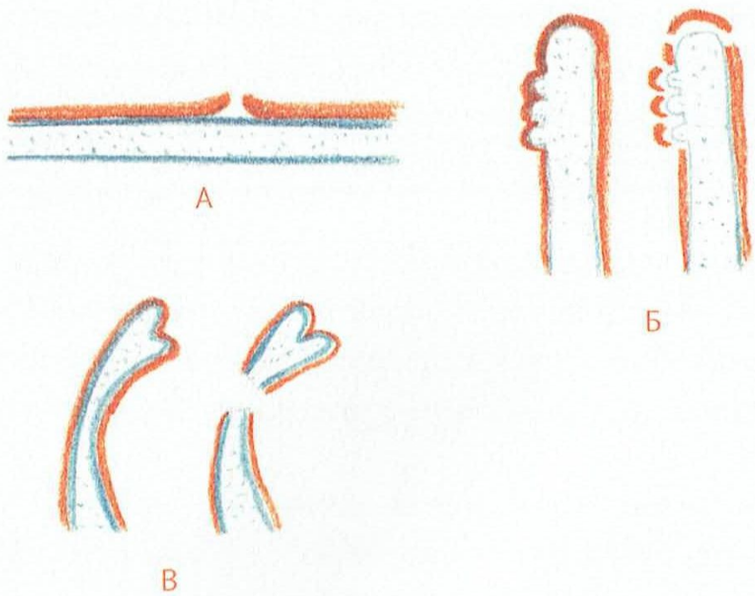


Рисунок №40

Дефекты сжатия в глазурях. А – отскок, Б – шелушение, В – разрушение изделия в тонких местах.

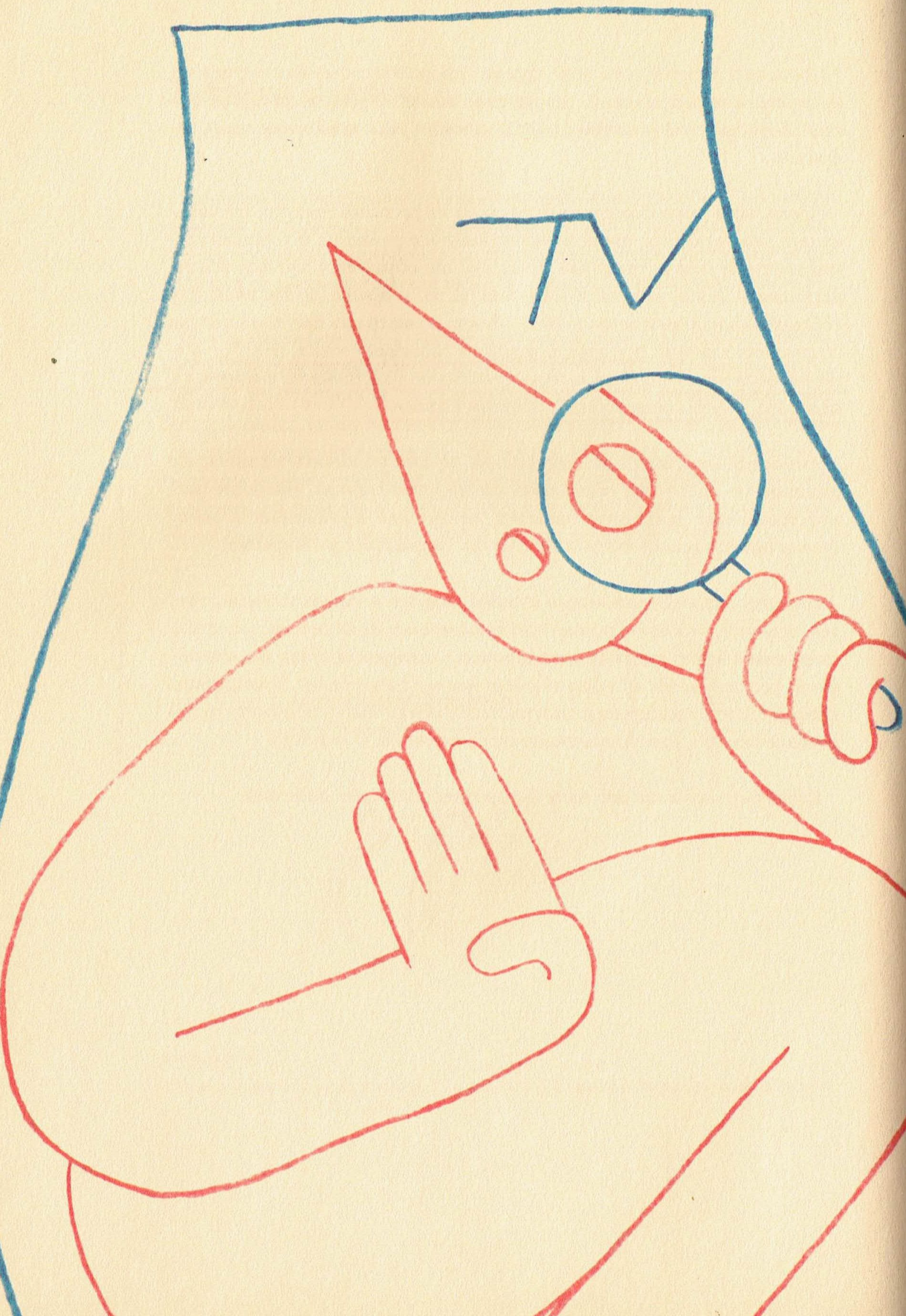
Поскольку острые углы или кромки являются отличными точками концентрации напряжений, разрушение обычно происходит в этих местах. Хорошая связь глазури с массой снижает риск появления таких дефектов.

Правильное высвобождение пузырьков из расплава глазури, поскольку они действуют как точки концентрации напряжений, и хорошая взаимодействие между глазурью и массой, где образуется муллит, усиливают связь между массой и глазурью. И то, и другое достигается при соблюдении надлежащего графика обжига и выдержки при температуре созревания глазури. В глазурях, которые созревают ниже 1200 °C муллит не образуется, поэтому они требуют более пристального внимания к подгонке и более подвержены дефектам сжатия.

Чтобы предотвратить растрескивание, нужно увеличить термическое расширение массы или уменьшить расширение глазури. Наиболее распространенным средством является добавление кремнезёма в массу (увеличивает расширение) или в глазурь (уменьшает расширение).

Хотя эти два альтернативных способа кажутся несовместимыми, они, тем не менее, работают, потому что кремнезём в массе остается кристаллическим и имеет высокий коэффициент расширения, тогда как в глазури он расплавляется в стекло и имеет низкое расширение. Уменьшение коэффициента расширения глазури также может быть достигнуто путем добавления B_2O_3 или уменьшения содержания Na_2O или K_2O.

Дефекты сжатия потребовали бы противоположных действий.



Дефекты глазури

Все возможные проблемы с глазурями (кроме твоей) и способы их устранения.

Различные дефекты, возникающие в глазури, нелегко контролировать. Особенно в мелкосерийном производстве, где используется много разных глазурей и нет возможности для длительных экспериментов. Причины большинства дефектов, возникающих в глазури, хорошо известны, и тщательное составление рецептов, внимательное нанесение глазури и грамотный обжиг могут всё исправить. Но новичку не следует недооценивать трудностей изготовления идеально глазурованной керамики.

Трещины

Появление трещин — это самый распространенный дефект глазури, но, к счастью легко исправимый. Трещины могут уже быть на изделии, когда вы вынимаете его из печи или они могут образоваться через несколько дней или месяцев после обжига. Глазурь при растрескивании издает характерный звон каждый раз, когда появляется новая трещина. Посуда с потрескавшейся глазурью может перестать отвечать нормам гигиены, пропускать воду и уменьшать прочность всего изделия. Чтобы понять причину и найти лекарство от растрескивания, мы должны найти причину возникновения напряжений между массой и глазурью.

Глазурь трескается, когда находится под напряжением растяжения. Она слишком мала для области, на которой лежит, и поэтому глазурь лопается, как шов на слишком маленькой паре брюк. Во время обжига, когда глазурь растекается по раскаленной посуде, они идеально подходят друг другу. И только при охлаждении посуды в глазури развивается напряжение.

Трещины в глазури возникают из-за того, что глиняная масса, когда остывает, сжимается меньше, чем глазурное покрытие. Это сокращение при охлаждении не следует путать с усадкой глиняных масс при обжиге. Это, скорее, сокращение, которое происходит в любом твердом веществе при охлаждении. Большинство твердых веществ, особенно металлов, расширяются, когда они горячие, и сжимаются, когда холодные.

Глиняные массы и глазури не являются исключениями из общего правила. Некоторые материалы расширяются больше при нагревании и, следовательно, сжимаются при охлаждении больше, чем другие. Значение, которое выражает эту относительную тенденцию расширения и сжатия твердых частиц при нагревании и охлаждении, называется их коэффициентом расширения. К счастью, у обожженной глины и глазури похожие коэффициенты расширения. Это позволяет глазури расплав-

ляться на глиняной поверхности и оставаться на ней во время охлаждения без возникновения чрезмерных напряжений. Однако, если такие напряжения все же возникают, глазурь трескается. Таким образом, причина возникновения трещин на глазури всегда заключается в высоком коэффициенте расширения (и, следовательно, сокращения) глазури относительно расширения массы. Тепловое расширение глазури зависит от коэффициентов расширения ее составляющих. В следующем списке приведены коэффициенты расширения для оксидов, которые обычно составляют керамические глазури:

SiO_2	$0{,}05 \times 10^{-7}$, на градус Цельсия
Al_2O_3	0,17
B_2O_3	0,66
Na_2O	4,32
K_2O	3,90
PbO	1,06
ZnO	0,07
CaO	1,63
MgO	0,45
BaO	1,73

Из этого списка видно, что оксиды сильно различаются по своему тепловому расширению. Глина, состоящая в основном из глинозёма и кремнезёма, имеет среднее расширение, но некоторые глазури, особенно с высоким содержанием натрия, могут иметь большое расширение и, следовательно, не «укладываются» на глину.

Механика растрескивания заключается в следующем. Во время фазы нагревания глиняная масса созревает, а глазурь расплавляется до жидкого состояния и распределяется по глине. На этом этапе, несмотря на то, что глазурь ещё должна остыть и затвердеть, изделие вполне сформировалось и оно не сильно изменяется во время охлаждения печи. После застывания, и глазурь, и масса начинают сжиматься от охлаждения. Если глазурь сжимается больше, чем глина, она натягивается и растрескивается. Растрескивание может быть исправлено путем сокращения тепло-

вого расширения глазури и, следовательно, сокращения изменения ее размеров при охлаждении. Это достигается путем выбора для глазури оксидов с более низким коэффициентом теплового расширения. Иногда это трудно сделать без радикального изменения температуры созревания глазури.

На практике, эффективные методы коррекции растрескивания глазури таковы:

1. Увеличение количества кремнезёма;
2. Уменьшение содержания материалов, содержащих натрий или калий;
3. Увеличение содержания оксида бора;
4. Увеличение количества глинозёма;
5. Замена щелочных флюсов на щелочноземельные.

Суть всех этих изменений — уменьшение количества оксидов с высоким коэффициентом расширения и увеличение количества оксидов с низким коэффициентом расширения. Обычно небольшая добавка кремнезёма в глазурь прекращает растрескивание. Однако, если глазурь содержит большое количество натрия или калия в составе полевых шпатов, фритт или сырых оксидов, может быть невозможно избежать растрескивания без полного изменения характера глазури. Иногда удобнее сменить глину, чем менять формулу глазури.

Другой тип растрескивания — результат использования посуды. Если глиняная масса после обжига остается хоть немного пористой, и влага может проникнуть внутрь изделия через открытые не глазурованные поверхности, то со временем она отсыреет с небольшим увеличением объема. Этого может быть достаточно, чтобы на глазури появились трещины. Считается, что для посуды пористость глиняной массы, если она не покрыта полностью глазурью, должна быть меньше 3 процентов.

В свой черёд, глазурь может потрескаться от теплового шока и если посуда извлекается из слишком горячей печи. Точно так же неаккуратное использование посуды в духовке, или приготовление пищи на плите может привести к возникновению трещин.

Отскок глазури — это явление обратное растрескиванию, и поэтому меры при отскоке противоположны мерам, применяемым при растрескивании. Отскок происходит, когда глазурь находится под слишком сильным напряжением сжатия, что приводит к ее отделению от глины, отскоку и шелушению. Отскок, конечно, серьезный недостаток, но тоже легко исправимый. Нужно увеличить в глазури количество оксидов с высокой степенью расширения и, таким образом, заставить ее сжиматься больше при охлаждении.

Глазурь гораздо более прочная на сжатие, чем на растяжение. Чтобы покрытие было долговечным, оно должно находиться в легком напряжении сжатия, тогда при воздействии внешних сил она не потрескается. Однако глазури, находящиеся под напряжением сжатия, могут иногда разрывать посуду, особенно если стенки изделия очень тонкие, а глазурь толстая. Это обычно происходит, в конце охлаждения посуды или в течение нескольких часов после того как посуда вышла из печи. Также это случается, если глазурь очень толстая на внутренней части изделия и тонкая, или совсем не нанесена снаружи.



Сборка

При сборке глазурь расходится во время плавления и оставляет участки глины открытыми. В крайних случаях глазурь может собираться в капли или даже полностью стекать с изделия. Сборка может появиться из-за нанесения глазури на грязную бисквитную посуду или при любых других условиях, из-за которых глазурь плохо прилипает к посуде до обжига. Если на утильном глиняном черепке есть жирное пятно, то свеженанесенная глазурь может в этот момент плохо контактировать с глиняной поверхностью.

Такое состояние может остаться незамеченным, поскольку глазурное покрытие снаружи может выглядеть хорошо. Однако на ранних стадиях обжига, когда глазурь начинает спекаться, область, которая не находится в хорошем контакте с поверхностью, будет ослабляться, растрескиваться и, возможно образовывать сборку, оставляя оголенное место. Если оголенное место достаточно большое, оно не затянется при последующем таянии и растекании глазури. Чтобы предотвратить сборку, утиль стоит как можно меньше трогать голыми руками и хранить в непыльном месте. Если бисквитная посуда испачкалась, ее следует тщательно промыть водой перед глазуровкой.

Когда глазурь наносится распылением или кистью в несколько слоёв, слишком влажное покрытие, нанесенное поверх ранее нанесенного слоя, может привести к его ослаблению. То же самое может произойти, если сначала глазуровать изделие изнутри, а потом нанести новый влажный слой снаружи. Вода может просочиться через стенки изделия и ослабить глазурь изнутри. Ещё одна причина сборки — усадка и растрескивание сырой глазури. Некоторые компоненты глазури — глина, оксид цинка, карбонат магния, оксид свинца и колеманит, имеют значительную усадку. Если на высохшей поверхности глазури появятся трещины, это может привести к сборке. Любые трещины на сырой глазури нужно растирать до тех пор, пока они не заполнятся сухой глазурью.

В глазури с высокой усадкой компонентов нужно добавлять клеевые

добавки, чтобы минимизировать растрескивание и удерживать глазурь в более тесном контакте с глиной на ранних стадиях нагрева в печи. Некоторые виды глазури гораздо более подвержены сборке, чем другие. Глянцевые прозрачные глазури редко собираются. Чаще это явление встречается у очень матовых глазурей, у глазурей с высокой вязкостью при расплавлении (например из-за высокого содержания оксида хрома) и с высоким содержанием глины или колеманита. Если глазурь текучая, то трещины или разрывы на поверхности глазури, которые образуются на ранних стадиях обжига, затягиваются, когда глазурь расплавляется и течет.

Другой частый и раздражающий тип сборки — над подглазурной росписью. Подглазурные краски, нанесённые слишком густо, создают под глазурью пыльную и жаропрочную поверхность. Расплавленная глазурь будет испытывать затруднения при распространении по такой поверхности, почти так же, как вода не будет равномерно распределяться по пыльной дороге, а будет собираться в маленькие шарики. Лекарство от этого типа сборки заключается в более тонком нанесении подглазурных красок. Добавление небольшого количества связующего вещества в краску также может помочь предотвратить сборку.



Наколы и ямки

Наколы, несмотря ни на что, являются наиболее сложно устранимыми дефектами глазури. Изделие выходит из печи покрытое мелкими ямками или точечными отверстиями. Эти отверстия могут быть маленькими или побольше, напоминая миниатюрные кратеры вулканов или голубиную кожу. Повторный обжиг может только увеличить размер и количество наколов. Причин этой проблемы может быть несколько.

Простой и самый легко устранимый источник проблем — наличие воздушных карманов или небольших пузырей на поверхности посуды. Это иногда происходит в литой посуде, когда шликер недостаточно перемешивается и масса остается наполненной воздухом, когда она отливается. Эти маленькие пузырьки воздуха под глазурью могут выскакивать через расплавленную глазурь во время обжига, оставляя небольшой разрыв на поверхности. К сожалению, это очень частный и редкий случай возникновения наколов.

Чаще всего проблема кроется в составе глазури или режиме обжига. Все глазури содержат некоторое количество летучих веществ, которые при обжиге выделяются и вызывают кипение глазури. Большинство крошечных отверстий и ямок — результат такого кипения. Это как если бы можно было внезапно заморозить кастрюлю с кипящей водой и остановить множество маленьких пузырьков, которые поднимаются и разбиваются о поверхность.

Хуже всего дело обстоит с матовыми глазурями, матовость которых вызвана недожогом. В таких глазурях выделение летучих веществ может происходить очень интенсивно, когда глазурь уже начинает охлаждаться и затвердевать. Более длительный цикл обжига, который дает время для выхода газов, часто устраняет трудности. Глазурь, которая хорошо течет при расплавлении, гораздо менее склонна к образованию наколов, чем густая, матовая или недожжённая глазурь. Когда текучая глазурь достигает своей наименьшей вязкости, существует гораздо большая вероятность заживления ямок и крошечных отверстий.

Наколы могут появиться даже на глазури, совершенно к ним не склонной, если ее обжечь на два-три конуса выше. Такие кратеры или пузыри вызваны кипением глазури, когда оно приближается к паровой фазе. Кипение оставляет кратеры, углубления или ямки в затвердевшей глазури. Даже после самых тщательных регулировок цикла обжига, некоторые глазури продолжают давать наколы.

Возможные средства для устранения наколов:

1. Сократить содержание оксида цинка и рутила в глазури.

2. Снизить температуру обжига

3. Повысить температуру обжига.

4. Увеличить время выдержки на максимальной температуре

5. Замедлить охлаждение глазури в диапазоне между максимальной температурой и температурой, при которой глазурь застывает.



Другие дефекты

Большие пузыри и волдыри

Если глазурь нанесена слишком густо, на поверхности могут образоваться пузыри. Это часто наблюдается внутри чаш, где глазурь стекает на дно. В таких случаях в глазури можно увидеть большие пузыри, а те, которые вышли на поверхность, легко разбиваются. Чтобы этого избежать, нужно более тонко наносить глазурь. Волдыри — это выпуклые шишки, которые появляются на поверхности глазурованной посуды. Они вызваны воздушными карманами, которые лежат чуть ниже поверхности глины. Эти воздушные карманы на высоких температурах могут разбухать, как маленькие воздушные шарики, оставляя холмики. Хорошо изготовленная посуда без воздуха внутри стенок лишена такой проблемы.

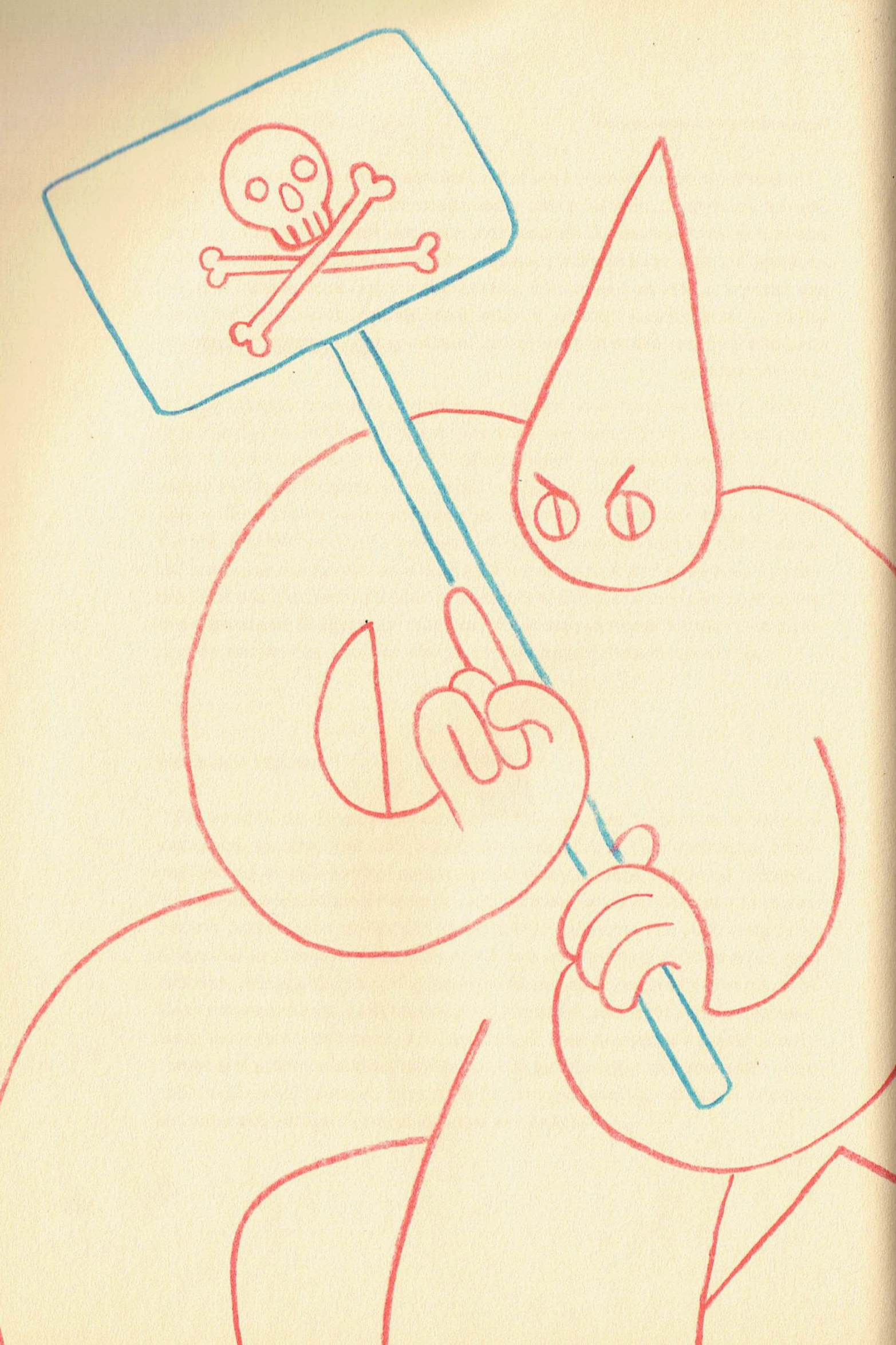
Недожог и пережог

Возможно, наиболее распространенными из всех недостатков глазури являются чрезмерный или недостаточный обжиг. Недожженные изделия имеют шероховатую, царапающую поверхность. С другой стороны, чрезмерно обожженные блестят, меняют цвет, и глазурь может слишком сильно растекаться по посуде, собираться вокруг ножки или стекать на полку печи. Посуду с недожогом можно спасти вторым обжигом, при котором глазурь дозреет. С пережжёной посудой уже ничего не сделать. Тем не менее, некоторый пережог может выглядеть очень даже неплохо, даже незапланированный, в то время как недожжённые изделия почти всегда выглядят неудовлетворительно. Керамические глазури чаще всего работают в диапазоне от двух до трех конусов, что значительно снижает вероятность потерь от пережога или недожога.

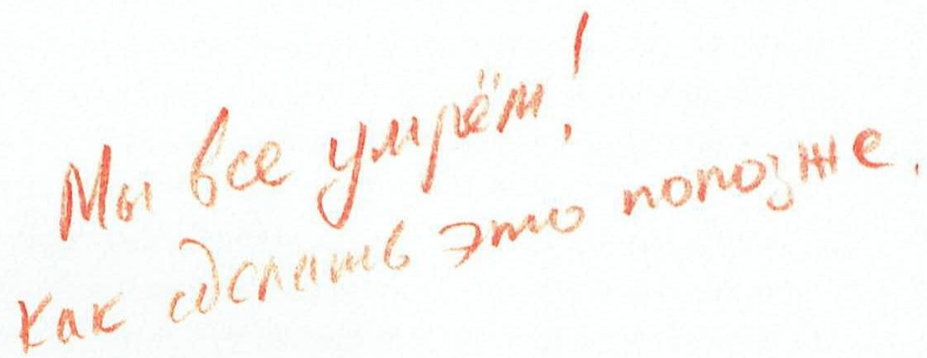
Недостатки при нанесении

Плохое нанесение является очень частой причиной возникновения дефектов глазури. Слишком тонко нанесённые глазури могут стать матовыми, а не глянцевыми. Слишком толстые слои глазури могут стекать с изделия, на них появляются волдыри, сборка. Неравномерно нанесённая глазурь может вызывать нежелательные полосы или пятна. Глазурование — важнейший процесс в гончарном производстве, и до тех пор, пока оно не будет взято под контроль, нельзя ожидать удовлетворительных результатов.





Здоровье и безопасность



Многие компоненты керамических глазурей ядовиты и требуют осторожного обращения. При смешивании глазурей с древесной золой или карбонатом лития нужно надевать перчатки. Некоторые глазурные материалы выделяют ядовитые пары во время обжига, например, плавиковый шпат разлагается на фтор и диоксид марганца, поэтому печная должна хорошо проветриваться. Огнетушитель должен храниться рядом с печью, но не слишком близко, чтобы он не успел нагреться если что-то загорится.

Большинство керамических материалов инертны и нерастворимы. Это означает, что время от времени работать с подавляющим большинством материалов не опасно. Но если вы работаете с ними постоянно, то необходимо учитывать долгосрочные последствия. Несмотря на это, некоторые материалы могут быть опасны и при кратковременном воздействии (при проглатывании или вдыхании).

Чаще всего здоровью вредит пыль в мастерской. Это происходит не сразу — например, одна сигарета не убивает, и сто тоже. Но 100 000 могут. В тальке или вермикулите могут быть асбестовые волокна, но ничего не случится, если вы вдохнете немного. Вредно ежедневно подвергаться воздействию пыли в течение многих лет и не предпринимать никаких мер предосторожности. Например, фритты: это молотые стеклянные порошки, каждая частица которых представляет собой осколок стекла с острыми как бритва краями. Считается, что работа с фриттами безопасна, и все же простая логика подсказывает нам быть осторожнее с вдыханием пыли. Силикоз — это гораздо более серьезная проблема для здоровья, чем асбестоз. Вся пыль в природе содержит немного кварца. Работая в саду или во время прогулки по пыльной дороге мы тоже вдыхаем кварцевую пыль. Это нормально, потому что кварц составляет 10% планеты. Но минимизация дополнительного воздействия кварцевой пыли на легкие действительно имеет смысл.

Марганцевое безумие!

Некоторые материалы производят вредные пары во время обжига. Например, массы или глазури с высоким содержанием диоксида марганца (и другого металлоксидного сырья) будут испаряться и должны рассматриваться как опасные. Очевидная мера предосторожности заключается в установке хорошей вентиляции в печной.

Некоторые материалы ядовиты при употреблении в пищу. Например карбонат бария или карбонат лития. Но таких веществ не слишком много. Кварцевая пыль опасна для здоровья, и при работе с сухим порошкообразным кварцем, песком, глиной, полевым шпатом, тальком и фриттами используйте респиратор. Глазурные материалы храните в закрытых контейнерах. Поверхности и полы должны регулярно мыться. Полотенца, фартуки и комбинезоны нужно регулярно стирать. Не употребляйте в мастерской еду или напитки.

Некоторые глазури могут быть небезопасными, особенно содержащие свинец и барий. Пищевые кислоты растворяют глазурь, вымывая тяжелые металлы. Чтобы глазурь была устойчивой к кислотному воздействию и выщелачиванию, в ней должно быть много кремнезёма и глинозёма. Предельные значения для стабильных глазурей:

	Al_2O_3	SiO_2
Δ04	0,1 – 0,45	1,375 – 3,15
Δ6	0,275 – 0,65	2,4 – 4,7
Δ10	0,45 – 0,825	3,5 – 6

Глиняная посуда не должна выщелачивать свинец, кадмий, барий, медь или марганец. Матовая и растрескавшаяся глазурь наиболее подвержена действию кислоты. Стабильность глазури к кислотам проверяется путем замачивания в уксусе (5% уксусной кислоты) на ночь. Если глазурь изменила цвет, то она нестабильна. Чувствительность к щелочам можно проверить, если оставить образец в посудомоечной машине на несколько недель или кипятить в растворе 5% карбоната натрия в течение нескольких часов.

Тесты, приведенные здесь для проверки выщелачивания, ненадежны, и, чтобы быть полностью уверенными, гончары, производящие функциональные изделия, должны отправлять образцы для тестирования в квалифицированную лабораторию.

Высокотоксичные глазурные материалы	**Токсичные глазурные материалы**
Свинец	Кобальт
Барий	Медь
Кадмий-селен	Литий
Сурьма	Бор
Ванадий	Цинк
Уран	
Никель	
Хром	
Марганец	

Про выщелачивание

Глазури не так инертны и устойчивы, как думают многие. Все они слабо растворимы и, таким образом, до некоторой степени, даже если и незначительно, выщелачиваются в жидкости, с которыми вступают в контакт. Однако некоторые глазури значительно более растворимы, чем другие.

Недолговечность даже базовой глазури можно обьяснить так называемым ионным обменом. В этом процессе водород, присутствующий в пищевых кислотах и щелочных моющих средствах, вытесняет щелочные металлы (литий, натрий, калий) из глазури.

Разрушение глазури происходит даже просто от контакта с водой. С кислотами, особенно с течением времени или температуры, эффект явно больше. Это видно по изменению глянца и текстуры поверхности стекла. Цвет глазури тоже может измениться. В качестве демонстрации попробуйте сделать и обжечь на 950 °C глазурь по этому рецепту:

33% CaO, 42% B_2O_3, 6% Al_2O_3, 18% SiO_2

Она зашипит и растворится в уксусе в течение нескольких минут, даже если после обжига будет выглядеть глянцевой и твердой.

Если глазурь изготавливается из безвредных материалов, таких как кремнезём, доломит, каолин, полевой шпат, мел, комовая глина и так далее, выщелачивание является лишь функциональной и эстетической проблемой. Но если в глазури используются металлические красители, кроме железа, или другие минералы, содержащие литий, барий, свинец, хром, то проблемой становятся безопасность и юридическая ответственность.

Вероятность выщелачивания зависит не только от того, опасны ли ингредиенты, используемые для приготовления глазури. Это сложный вопрос, учитывающий способы подготовки и обжига материалов и компоненты, которые используются.

Если клиент заявляет о получении вреда в результате выщелачивания вашей посуды, вы должны продемонстрировать, что у вас не было причин беспокоиться об опасности и что вы усердно изучали этот предмет. Если вы не знаете, как оценить безопасность глазури, тогда будьте осторожны. Например, есть способы безопасного использования бария, но если вы их не знаете, не используйте барий на пищевых поверхностях.

Сначала может показаться логичным отправить ваши глазури в лабораторию для тестирования. Однако действительно ли это необходимо? Предположим, вы используете прозрачную глазурь без красителей, которая не содержит материалов, способных выделять барий, свинец или литий (очевидно, вам нужен рецепт, чтобы это знать). И, предположим, она хорошо растекается, не трескается и в целом выглядит прочной. Зачем её проверять на выщелачивание? Используйте базовую глазурь, рецепт которой, как вы знаете, не содержит ничего опасного, и перестаньте беспокоиться.

Но что, если это коммерческая ярко окрашенная глазурь? В инструкции написано, что она безопасна, но вы знаете, что в ней присутствуют цвета, которые дают оксиды тяжелых металлов. Насколько вы можете быть уверены, что это действительно безопасно? Можно сделать несколько простых домашних тестов на выщелачивание. Но перед этим подумайте, действительно ли нужно использовать ярко окрашенную глазурь на поверхности, контактирующей с пищей.

Допустим, вы решили отправить ваше изделие в лабораторию, но они захотят узнать, какие именно элементы нужно искать. А как узнать? Они не скажут вам, безопасна ли глазурь, они просто составят отчет, полный цифр. Возможно, небольшое число для одного элемента фактически указывает на большую опасность, чем большое число для другого. Что вы будете делать с этими числами? Просто не используйте для поверхностей, контактирующих с пищей, глазури, стабильность которых вы не

можете проверить или в составе которых сомневаетесь.

Если вы хотите научных исследований, можете в течение суток подержать в вашей посуде раствор уксуса и отнести его в лабораторию, чтобы проверить его на содержание определенного металла, а затем сравнить результат со стандартами его присутствия в питьевой воде. Для марганца например существуют общепринятые стандарты питьевой воды 0,01-0,05 мг/л. Но помните, что расчеты будут точны, если человек будет пить всю воду только из вашей чашки и при расчетах должны быть приняты во внимание множество факторов: металлы, уже находящиеся в воде, масса тела, накапливается ли металл в организме и так далее.

Зрелость

Если глазурь не расплавлена должным образом, нельзя ожидать, что она будет устойчивой к выщелачиванию. С глянцевой глазурью это просто — достаточно ее осмотреть, чтобы судить о степени расплавления. С матовыми всё сложнее. Потому, что глазури могут быть матовыми по разным причинам. Потому, что образовалась сеть поверхностных кристаллов, потому, что высокий процент глинозёма влияет на отражательную способность или показатель преломления стекла, или просто потому, что глазурь не расплавляется.

Если глазурь не расплавлена должным образом, она будет выщелачиваться. Самый простой способ определить, дозрелась ли матовая глазурь — это обжечь пробники глазури на один и два конуса выше и ниже вашей рабочей температуры. Если поставить такие пробники рядом, все должно стать понятно.

Баланс

Глазури могут выщелачивать при несбалансированном соотношении стеклообразователей и глинозёма. Насыщенные флюсами глазури очень

распространены, потому что они образуют интересные поверхности, связанные с неоднородными расплавами компонентов разной текучести. Однако, чтобы глазурь текла, в ней должно быть много флюса. Если в ней много флюса, то, скорее всего, не хватает кремнезёма и глинозёма. Если стеклообразователей и стабилизаторов недостаточно, окрашивающие оксиды перестают надежно удерживаться в структуре стекла. Чтобы этого избежать, нужно сравнивать формулу вашей глазури с графиками предельных значений. Иногда бывает необходимо пожертвовать внешним видом глазури, чтобы получить продукт, более устойчивый к воздействию кислот.

Другая простая вещь, которую вы можете проверить, это количества ингредиентов, которые кажутся странными. Например, часто можно увидеть 5% талька в глазури, но 30% это определенно не нормально. Более 5% карбоната лития или цинка тоже требует объяснения. Следите также за высоким содержанием Герстли бората или борной фритты. Более 10% бора в высокотемпературной глазури — это ненормально. Кроме того, каждая глазурь должна содержать как можно больше кремнезёма и глинозёма. Высокотемпературные и среднетемпературные глазури с небольшим количеством кремнезёма или глинозёма тоже требуют пояснений. Низкотемпературные глазури должны содержать большое количество боросодержащих материалов, иначе они просто не будут плавиться. Многие фритты довольно сбалансированы, другие — нет, и нуждаются в добавлении кремнезёма и глинозёма.

Температура обжига

Высокотемпературные глазури содержат меньше флюсов и больше кремнезёма и глинозёма. Поскольку диоксид кремния и оксид алюминия тесно связаны со стабильностью глазури, из этого следует, что высокотемпературные глазури по своей природе более стабильны. Однако несложно сделать их нестабильными. На высоких температурах экспериментаторы могут смешивать гораздо больше разных материалов и получать хороший расплав, потому что температура на их стороне. Таким образом, легко стать «неряшливым» и решить, что если глазурь выглядит

хорошо, она безопасна. Некоторые гончары даже предполагают, что любая глазурь безопасна, если она обожжена при высокой температуре.

Часто встречаются популярные рецепты с очень высоким содержанием оксидов металлов и бария. Матовые глазури часто содержат аномально большое содержание магния. Это дестабилизирующие факторы, которым температура не может противодействовать. Зная глазурную химию, вы можете создавать стабильные глазури для обжига на низких температурах, а без знаний можете получить нестабильные покрытия на высоких температурах.

Есть ли яды?

Если рецепт глазури содержит материалы, которые «окружены противоречиями», может быть лучше их заменить или уменьшить их количество, если они не обязательны. Барий, например, используется для развития определенных синих цветов и из-за его способности создавать матовую поверхность. Однако нет никакого оправдания для бария в глазури, не имеющей ни одного из этих свойств. А похожий матовый эффект бария достигается и помощью кальция.

Другие материалы, с которыми вам следует быть осторожными, это марганец, медь, которая увеличивает растворимость глазури, хром, литий и фритты без рецепта, которые могут содержать свинец. Пигменты могут содержать широкий спектр токсичных металлов, но они химически оптимизированы для получения желаемого цвета и, следовательно, содержат меньше токсичных металлов, чем если бы вы попытались получить такой же цвет с использованием необработанных оксидов металлов. Кроме того, пигменты представляют собой расплавленные смеси металлов и стабилизаторов и, следовательно, по своей природе менее растворимы.

Под или над

Если вы наносите чистые пигменты или оксиды поверх глазури, су-

ществует реальная опасность, что они могут остаться растворимыми. Лучше всего смешивать металлические оксиды с глазурью (по крайней мере, на 50% глазури, но желательно с гораздо более высоким содержанием глазури). Нанесение на посуду цветных ангобов с прозрачной глазурью поверх — самый безопасный метод для пищевых поверхностей. Однако, если существует опасность образования трещин или сборки, будьте осторожны с использованием чрезвычайно концентрированных цветных подглазурных красок, так как через трещины к ним будет попадать жидкость. Кроме того, пористая масса с потрескавшейся глазурью со временем пропитывается водой, и в пищу могут начать попадать металлы из красителей.

Трещины

Если глазурь вся в трещинах, а масса пористая, то есть вероятность, что вы создаете питательную среду для бактерий. Если трещины достаточно большие, то кто знает, что там поселится, если глиняная масса будет сохранять свою влажность. Несмотря на то, что здесь задействовано много факторов, мы должны признать, что чем больше пористость массы, тем шире трещины, и чем ниже обожжено изделие, тем большую оно может представлять угрозу. Вы можете проверить, впитывает ли ваша посуда воду, замочив её на несколько дней, а потом поставить в микроволновую печь. Если она нагревается, значит внутри вода. Можно взвесить посуду до и после замачивания, изделие, набравшее воды, будет тяжелее. Ещё трещины уменьшают прочность посуды. Со временем она перестает звенеть, теряет лоск, и у людей возникнет ощущение, что ваша посуда плохого качества. А после этого они могут подвергнуть сомнению и другие её качества, например, безопасность.

Еще один фактор, который следует учитывать: глазури растрескиваются потому, что имеют высокое тепловое расширение. Часто это связано с низким содержанием кремнезёма и глинозёма. Стабильность в глазури почти всегда связана с количеством кремнезёма и глинозёма, чем их больше, тем лучше. Таким образом, растрескивание часто указывает на то, что глазурь потенциально может выщелачиваться.

Простые тесты на выщелачивание

Способность глазури выдерживать два простых испытания может быть хорошей гарантией того, что она прослужит долго.

Тест на щелочи: возьмите два одинаковых изделия, положите одно в шкаф, а другое оставьте в посудомоечной машине на два месяца. Потом сравните поверхности. Если они отличаются по цвету, блеску или текстуре, то ваша глазурь уязвима для щелочей.

Тест на кислоты: наполните глазурованное изделие уксусом наполовину, и оставьте на несколько дней. Высушите изделие и сравните цвет и характер поверхности выше и ниже линии жидкости. Можно просто оставить на ночь кусочек лимона на поверхности глазури. Любые различия между поверхностью, подверженной воздействию кислоты, и обычной поверхностью указывают на то, что глазурь выщелачивается под воздействием кислот. Есть также способ, которым вы можете усилить результат: если ваша глазурь белая или прозрачная, добавьте 5% кобальта и проведите лимонный тест на выщелачивание. Чрезмерно нестабильная глазурь побелеет.

Эти тесты не смогут гарантировать, что изделия будут абсолютно безопасными, но они, безусловно, выявят глазури, которые явно ненадёжны.



Литература

Книги

Lawrence, W. G. Ceramic science for the Potter. Chilton Book Co., 1972

Leach, Bernard H. A Potter's Book, 2nd ed. London, Faber and Faber, 1945

Nelson, Glenn C. Ceramics, 3rd ed. New York, Rinehart and Winston, 1971

Rhodes, Daniel. Stoneware and Porcelain, Philadelphia, Chilton Book Co., 1959

Rhodes, Daniel. Clay and Glazes for the Potter, Radnor, Chilton Book Co., 1973

Rhodes, Daniel. Pottery Form, Radnor, Chilton Book Co., 1976

Britt, John. The Complete Guide to Mid-range Glazes: Glazing anf firig at cones 4–7, New York, Sterling Publishing Co., 2014

Bloomfield, Linda. Science for Potters, Westerville, The American Ceramic Society, 2017

Сайты и статьи

Glazy.org, Derek Philip Au, Triaxial Blending

Digitalfire.com, Tony Hansen's Wiki

Portalkeramiki.ru, Лаборатория керамики

Matt Katz, Boron in Glazes

Ceramicartsnetwork.org, Ceramic Arts Daily

Matt Katz, Peter Berg, Copper Leaching and Glaze Durability

Над книгой работали

Эксперты

Полина Потапова — глазурная химия

Дарья Иванова — химия

Корректура

Анастасия Любич

Александра Романова

Ксения Шевченко

Дарья Баскакова

Анна Брагина

Яна Шатова

Карина Алеян

Анна Осипова

Дарья Шабанова

Мария Бузыкина

Евгения Рябова

Дарья Курочкина

Елизавета Симакова

Александра Клепцова

Дизайн и верстка

Александр Воронков

Иллюстрации

Алиса Моневаш

Саша Во

Печать

Агата Чачко

Настя Докторова — принт-менеджер

4CERAMICS

For ceramics — для керамики

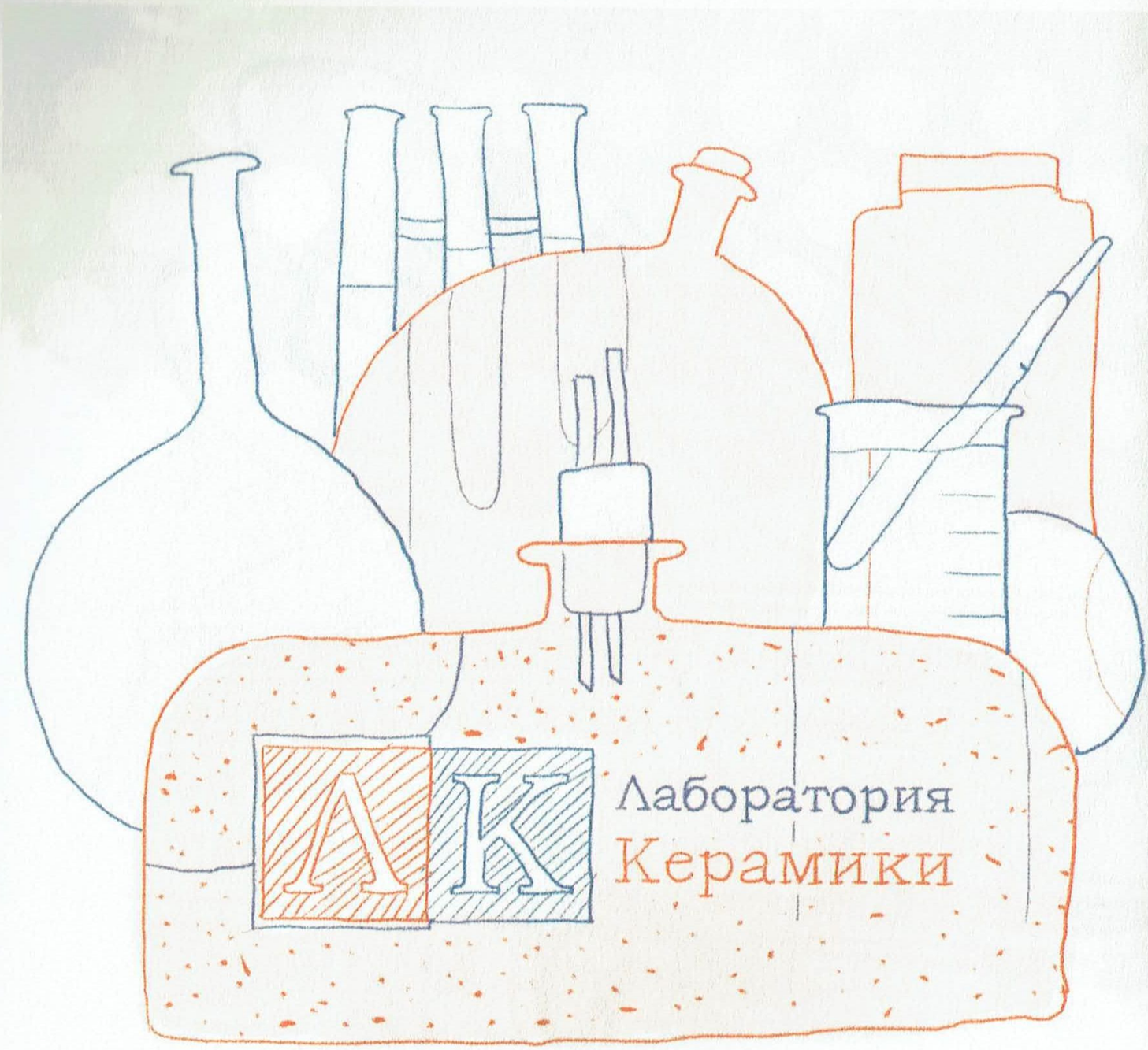
Миссия 4ceramics — объединение керамистов России для обмена опытом и достижениями, продвижение авторской керамики на российский и международный рынок, а также популяризация истории этого древнейшего вида искусства.

4ceramics.ru

Фестиваль керамики и
Керамический симпозиум
XXI века.

Инстаграм, Фейсбук, Вконтакте: **4ceramics**





www.portalkeramiki.ru

интернет-магазин

Производитель керамических материалов
со своей исследовательской лабораторией

Глазури, ангобы, краски, массы, гипсовые формы,
предметы для росписи и многое другое



Магазин керамического обеспечения в Москве

Полный ассортимент материалов для керамики.
Технологическая поддержка. Обучение. Обжиги.

www.portalkeramiki.ru +7-495-741-12-21



Формат 176×250 мм

Тираж 1000 экземпляров

288 страниц

Бумага классик 80 г/м²

Переплет №7

Шрифты Iowan Old Style, PT Sans



2793.00