

# Кристаллические глазури

методическое пособие для школьников

А.А. Дроздов, М.Н. Андреев



Москва, 2018

## Введение

Одним из самых эффектных способов декорирования керамических изделий является покрытие их так называемыми кристаллическими глазурями, которые представляют собой двумерные стеклокерамические материалы. В процессе обжига изделия в тонком слое стекла, растекающегося по его поверхности, происходит направленная кристаллизация. Наибольшее распространение получили глазури на основе виллемита – ортосиликата цинка. Данное пособие адресовано школьникам, интересующимся современными неорганическими материалами – их историей, способами изготовления, свойствами. Пособие состоит из двух частей. В теоретической части подробно описаны свойства кристаллических глазурей, методы их синтеза, рассмотрена история их появления. Практическая часть представляет собой краткое руководство для получения кристаллических глазурей. Те школьники, которые не имеют возможности получить собственную глазурь в школьной лаборатории, могут воспользоваться покупными глазурями, которые представлены на рынке. В этом случае достигать своих собственных эффектов удастся, вводя в готовую глазурь различные красящие добавки – соли или оксиды переходных металлов, а также варьируя режим обжига. Пособие написано так, что некоторые его главы по уровню изложения доступны школьникам 9 класса. Оно адресовано тем учащимся, которые под руководством учителя занимаются проектной деятельностью.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### Глава 1. Первые сведения о кристаллических глазурах

Глазурь, наносимая на поверхность керамических изделий, не только делает керамическую основу влагонепроницаемой, но и придает ей приятный внешний вид. Многие изделия из керамики глазуруют именно в декоративных целях. Глазури представляют собой стекла, которые тонкой пленкой растекаются по поверхности и прочно связываются с ней, формируя контактный слой. Если коэффициенты термического расширения основы и глазурного слоя различаются, со временем изделие покрывается сеткой мелких трещин (цек) или происходит отделение части глазури (отскок). Глазурь, как и все стекла, термодинамически нестабильна, то есть склонна к кристаллизации. Однако в силу высокой вязкости процесс кристаллизации глазури сильно затруднен. При введении в глазурь компонентов, способных вызывать кристаллизацию одной из фаз, в глазурном слое наблюдается фазовое разделение, вызванное образованием и ростом кристаллов. Из вязких силикатных расплавов хорошо кристаллизуется ортосиликат цинка  $Zn_2SiO_4$ , виллемит. В зависимости от температуры и состава глазури (состав в том числе регулирует и вязкость), он образует кристаллы разной формы. Легче всего получить сферолиты, состоящие из узких перьевидных кристаллов, формирующихся из центра сферы. Иногда рост происходит так, что сфера не замыкается, а весь “кристалл” представляет собой сросток из веерообразно расположенных перьев. При высоких температурах образуются отдельные перья.

Механизм кристаллизации при охлаждении расплава состоит из стадии образования центров нуклеации (соц – скорость образования центров) и роста кристаллов (срк – скорость роста кристаллов). Центры кристаллизации, служащие ядрами, на которых формируется кристалл, представляют собой микрочастицы с упорядоченной структурой, служащие зародышами новой фазы. Различают гомогенную и гетерогенную нуклеацию. При гомогенной

нуклеации центры зарождаются во всем объеме стеклофазы в результате локальных флуктуаций состава и структуры. Гетерогенная нуклеация предполагает искусственное введение центров или их образование в стеклофазе в результате вторичных процессов, например, перекристаллизации (растворении и кристаллизации) специально вводимых добавок.

При незначительном переохлаждении (область I на рисунке) в силу высокой температуры расплава и низкой вязкости, он хорошо перемешивается. Локальные флуктуации состава, которые могли бы служить зародышами новой фазы, не образуются. Если в расплав при этой температуре внести уже сформировавшийся кристалл, он растворится. При понижении температуры начинают формироваться зародыши. Скорость их образования увеличивается с ростом переохлаждения и достигает максимума. Область II соответствует температурам, при которых преобладает образование центров, но они плохо растут. Рост кристаллов (область IV - преобладает рост кристаллов). начинается при большем переохлаждении, чем образование центров. Он тоже проходит через максимум, так как в области низких температур оба процесса тормозятся высокой вязкостью расплава. Это неудивительно, так как их движущей силой служит диффузия ионов в расплаве, которая зависит от температуры:  $\ln D = \ln D_0 - E_A/RT$ , где  $D$  – коэффициент диффузии,  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_A$  – энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура. Рост кристаллов прекращается в зоне V, которая соответствует переходу стекла из жидкого состояния в пластичное, стекломасса перестает течь под действием собственного веса. Это соответствует температуре размягчения стекла  $T_f$ . Область III, обозначенная на графике, представляет собой интервал температур, наиболее благоприятный для стеклования. В нем оба процесса – образование зародышей и их рост – протекают с высокими скоростями. При варке стекла расплав нужно быстро охлаждать в этом температурном интервале, иначе

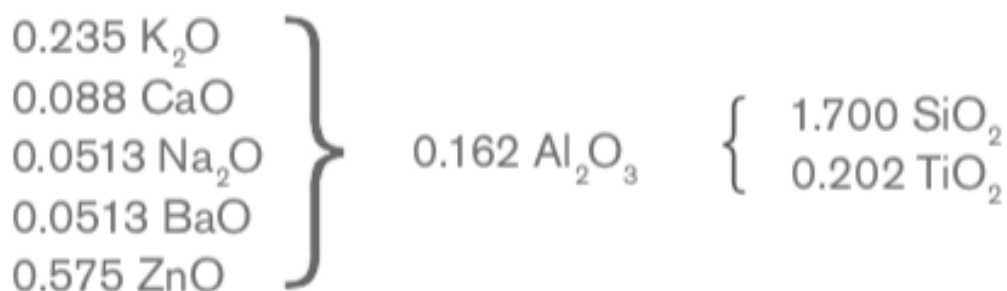
стекло закристаллизуется. Технологи, занимающиеся варкой стекол, называют его опасной зоной расстекловывания. При образовании кристаллических глазурей, наоборот, кристаллы необходимы. Исследование кристаллизации виллемитовых глазурей показали, что форма образующихся кристаллов зависит от условий их роста, прежде всего – температуры.

Одна из самых простых по составу кристаллических глазурей имеет состав, выражаемый формулой Зегера



Эта глазурь представляет собой силикатное стекло, в котором ионы натрия выступают как модификаторы, а ионы цинка как стабилизаторы, упрочняющие структуру. Помимо этого, оксид цинка необходим и для образования виллемита. Рутил  $\text{TiO}_2$ , входящий в состав большинства кристаллических глазурей, играет важную роль в образовании центров нуклеации. В расплаве при высокой температуре рутил полностью переходит в стеклофазу, а при понижении температуры выделяется из нее в виде наночастиц, на которых происходит гетерогенное зародышеобразование кристаллов виллемита.

Введение в глазурь ионов магния, щелочноземельных металлов и алюминия приводит к упрочнению стеклофазы, уменьшает текучесть:



Фирмой Хорсс разработана и внедрена в производство глазурь S-0510, которая дополнительно содержит оксид лития:



Это дополнительно понижает текучесть глазури и увеличивает температуру, при которой происходит фазовое разделение и кристаллизация.

Разработанная в центре Педагогического мастерства глазурь V5 имеет состав



В процессе обжига в ней формируются кристаллы виллемита в виде асимметричных сферолитов. Стандартный режим обжига изделий с кристаллической глазурью предполагает (1) быстрый подъем температуры в печи до максимальной (в наших экспериментах 1210°C), (2) опускание температуры до 1200 °C; (3) дальнейшее опускание температуры до 1050 °C; (4) выдержка при температуре 1050 °C в течение нескольких часов; (5) быстрое понижение температуры.

На первой стадии глазурь растекается по поверхности изделия и покрывает ее равномерным тонким слоем. На второй стадии образуются центры кристаллизации, которые претерпевают бурный рост при длительной выдержке в условиях возросшей вязкости (стадия 4). Чем ниже температура на стадии 4 и длительнее время выдержки, тем крупнее образующиеся

кристаллы. Интересно, что после завершения всего цикла обжига рост кристаллов не может быть возобновлен, даже при повторном нагреве до исходной температуры изотермической выдержки. Нами были опробованы различные режимы обжига. Резкое понижение температуры на второй стадии до 950 °С с последующим нагревом до 1150 °С не привело к заметным изменениям формы и размера кристаллов.

Чистые, без примесей, кристаллы виллемита бесцветны, едва выделяются на белом фоне стекловидной глазури. В структуре виллемита присутствуют два типа тетраэдров  $[ZnO_4]$ , соединенные общими вершинами с кремнекислородными тетраэдрами  $[SiO_4]$ . Окраску кристаллам виллемита придают двухзарядные катионы металлов, которые замещают один из атомов цинка. Согласно правилу Гольдшмидта, полный изоморфизм (то есть полное замещение одного атома другим без изменения структуры) возможен лишь между атомами, ионные радиусы которых различаются на 10 – 15%. Частичное замещение возможно при отличии между ионными радиусами 15 – 30%. Кристаллографический радиус иона  $Zn^{2+}$  в тетраэдрическом окружении равен 0,6А. Для ионов 3d-металлов эта величина составляет  $Mn^{2+}$  0,60 А;  $Fe^{2+}$  0,64 А;  $Ni^{2+}$  0,55 А;  $Co^{2+}$  0,58 А;  $Cu^{2+}$  0,57 А. По величине ионного радиуса цинку ближе всего кобальт, поэтому он наиболее легко замещает цинк, окрашивая кристаллы виллемита в интенсивный синий цвет.

Железо в глазури может содержаться в двух степенях окисления: +2 и +3. Ионы  $Fe^{3+}$  концентрируются в стеклофазе, окрашивая глазурный слой в желтый цвет. Ионы  $Fe^{2+}$  способны замещать цинк в виллемите. Они окрашивают стеклофазу в яркий синий цвет или в зеленый цвет, возникающий при оптическом смешении желтого и синего. Однако, получению глазури таких цветов препятствует высокая восстановительная активность железа(+2). Для сохранения железа в этой степени окисления требуется восстановительная атмосфера. Традиционно ее создают путем проведения обжига в атмосфере угарного газа. Известный французский

специалист по кристаллическим глазурям Дени Карати предложил использовать для этого оксид сурьмы  $Sb_2O_3$ . Он доказал, что введение данного вещества в состав глазури приводит к образованию стеклофазы фиолетового цвета, вызванного восстановлением титана в рутиле до  $Ti^{3+}$ . Для сохранения железа в степени окисления +2 в составе глазури он предложил следующий прием. На поверхность изделия он нанес свинцовую глазурь, богатую оксидом алюминия (он препятствует ее преждевременному растеканию) и оксидом  $FeO$ . Поверх нее он нанес щелочную цинковую глазурь, содержащую титан, барий и немного оксида алюминия. В качестве красителей в эту глазурь были добавлены оксиды меди и никеля. В процессе обжига ионы  $Fe^{2+}$ , находящиеся во внутреннем глазурном слое, непосредственно не контактировали с кислородом воздуха и поэтому сохраняли свою степень окисления. Постепенно диффундируя во внешнюю глазурь, они окрашивали ее в синий цвет. В нашем случае было обнаружено, что окраска глазурного слоя зависит от материала основы. Шамотированная глина PRAI при высоком обжиге с кристаллической глазурью окрашивает глазурный слой в кремовый цвет, что может быть вызвано диффузией ионов железа, содержащегося в этой массе. А вот на костяном фарфоре, париане и на испанской белой глине (PA, PB) кристаллы виллемита практически не образуются. Для роста кристаллов лучше всего подходят твердый и мягкий фарфор и шамотированная белая глина PRAI. Кристаллы хорошо образуются и на фаянсе, но не глазурь не дает прочного контактного слоя, что приводит к отскоку. Покрытие поверхности глины PA подглазурной керамической краской делает ее пригодной для выращивания кристаллов виллемита. В режиме обжига кристаллической глазури глина спекается в массу с низкой пористостью, которая начинает деформироваться. Полное размягчение массы PA происходит при  $1230\text{ }^{\circ}C$ . Интересным оказался опыт по внесению затравки из порошка оксида цинка на поверхность керамического изделия до его глазурования. Кристаллы начинают расти в тех местах, где находился оксид цинка. Был проведен опыт по модифицированию глазури 312



введением в нее оксида цинка в расчете 20% к массе сухой глазури. Модифицированная таким образом глазурь при обжиге в «кристаллическом» режиме дает крупные игольчатые кристаллы виллемита, образующие «звезды».

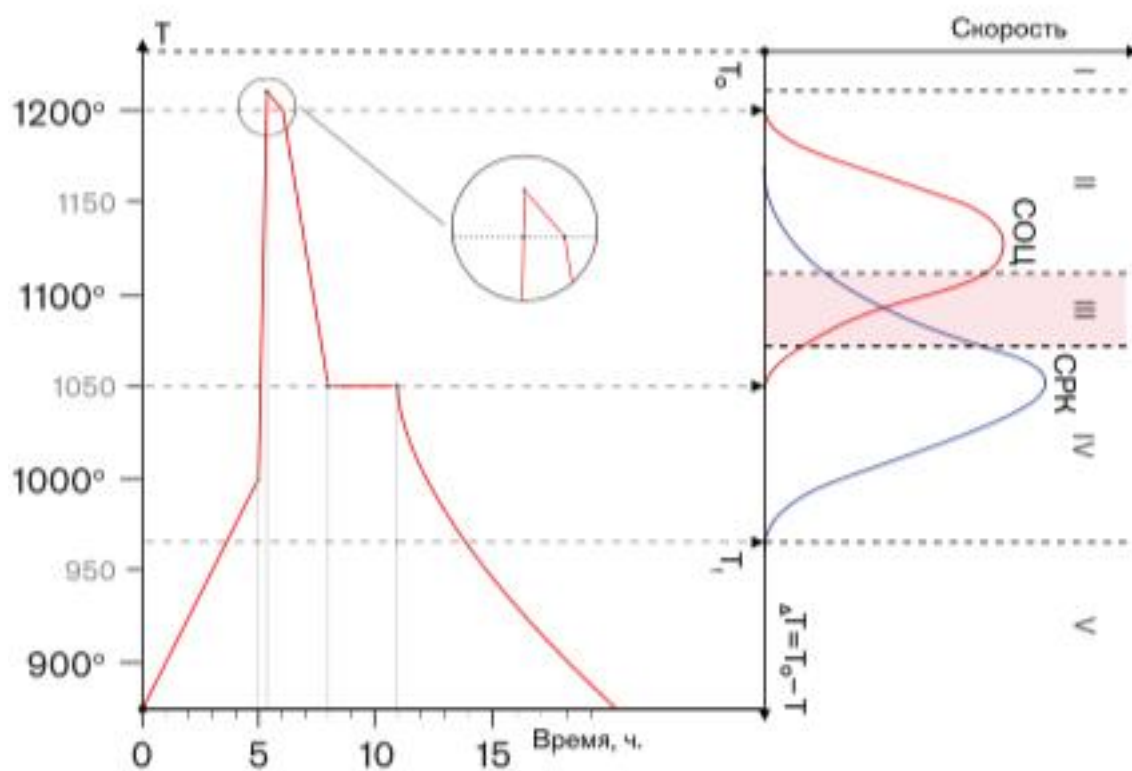


Рис. 1. Зависимость скорости образования центров (соц) и скорости роста кристаллов (срк) от переохлаждения  $T$  и режим обжига кристаллической глазури

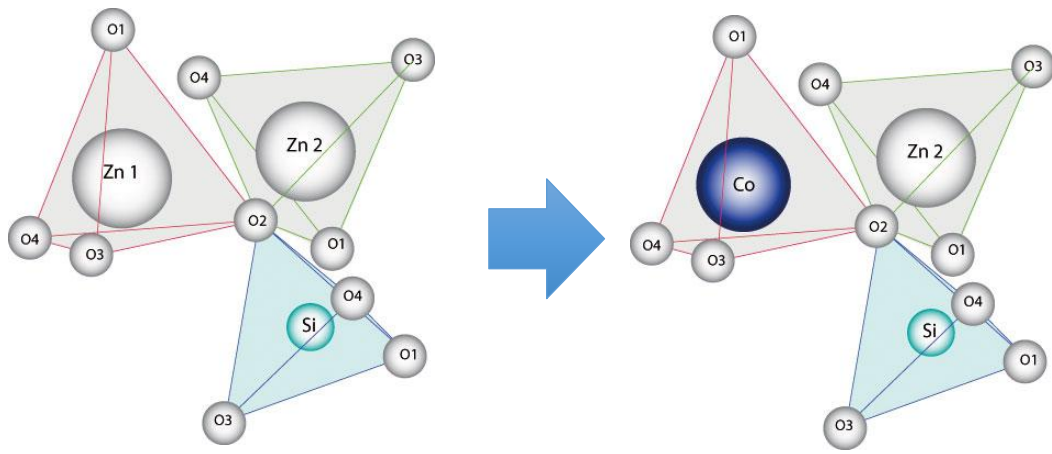
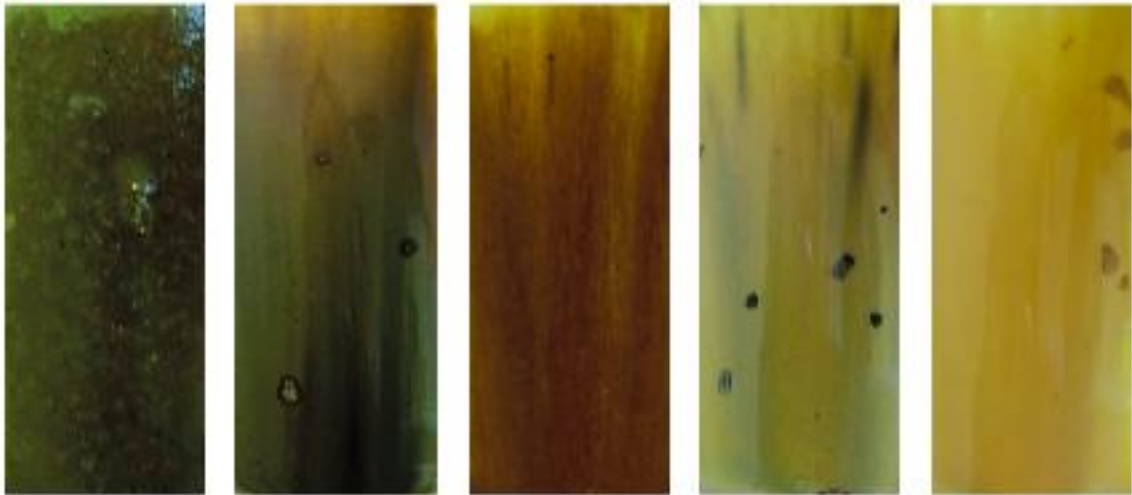
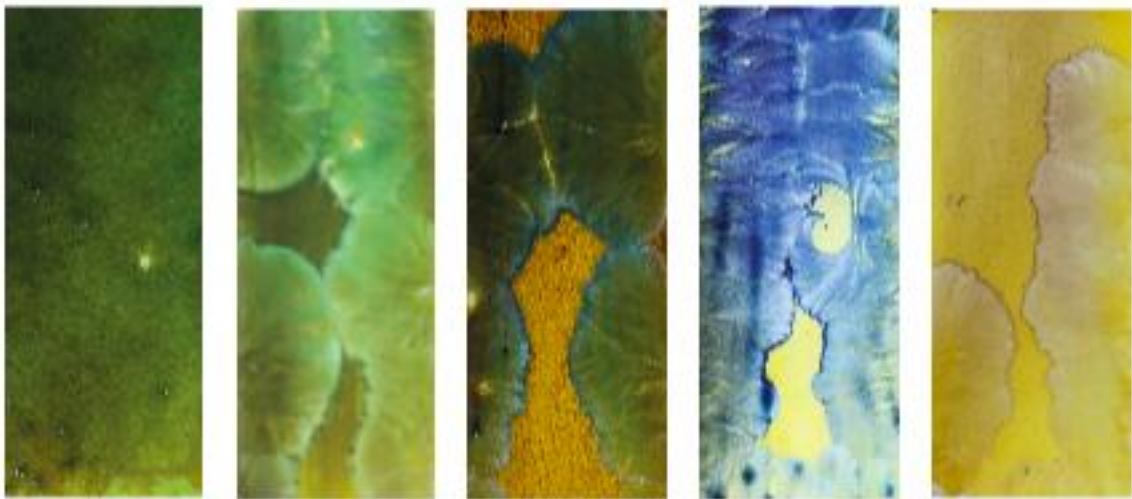


Рис. 2. Изоморфное замещение цинка на кобальт в структуре виллемита

510



V5



$\text{Cr}_2\text{O}_3$  1,5%,

$\text{CuO}$  1%

$\text{MnO}_2$  1,5%,

$\text{CuO}$  2%

$\text{MnO}_2$  1,5%,

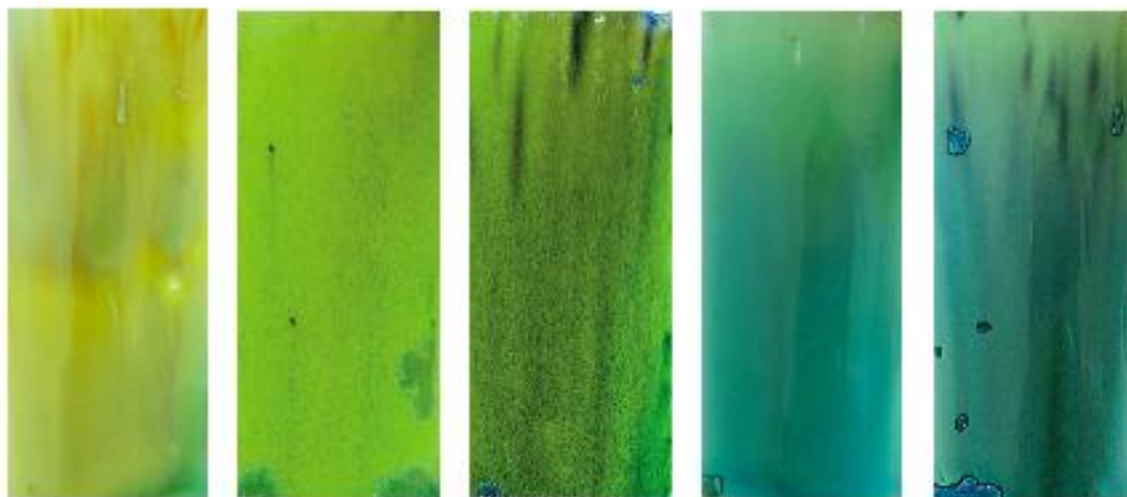
$\text{NiO}$  1,5%

$\text{MnO}_2$  1,5%,

$\text{CoO}$  0,2%

$\text{MnO}_2$  1,5%

510



V5



$\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,5%,  
CuO 1%

NiO 1,5%

NiO 1,5%,  
CoO 0,2%

CuO 2%

CuO 2%,  
CoO 0,2%

Рис. 3. Пробники из массы твердого фарфора ТФФ с нанесенной по утилю глазурью S-0510, и V5 с внесенными в них красителями, обожженные в режиме, изображенном на рис. 1



Рис. 4. Ваза из мягкого фарфора, покрытая кристаллической глазурью

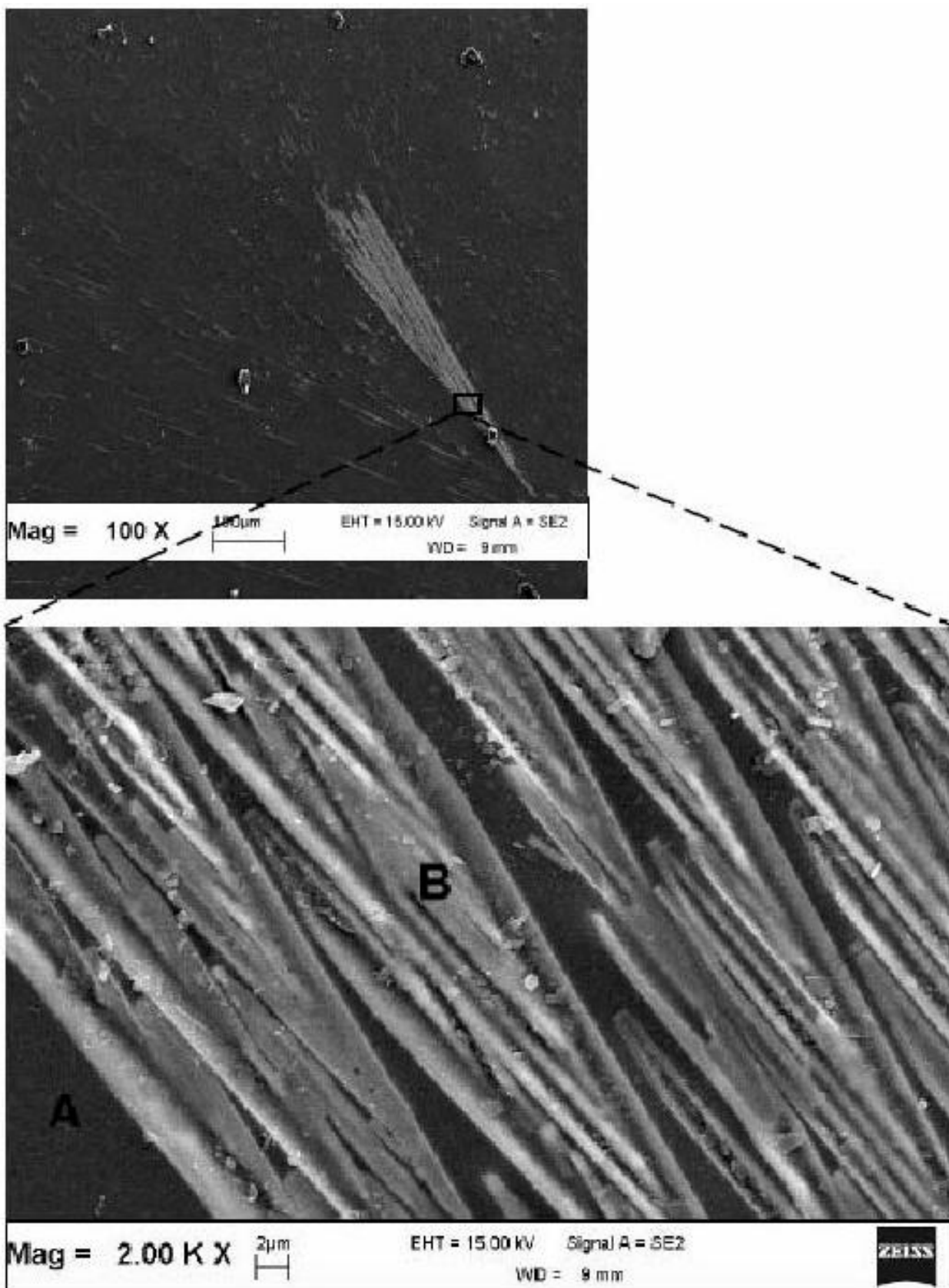


Рис. 5. Микрофотография кристаллов виллемита в глазури

## Глава 2. История кристаллических глазурей

Изготовление керамических изделий является одним из старейших в мире ремесел, однако история развития кристаллических глазурей сравнительно не долгая. Еще 150 лет назад керамисты практически не использовали кристаллические глазури. А если на их изделиях и получались кристаллы, то это было скорее случайностью и исключением из правил, чем осознанным опытом. Некоторые технологи вовсе считали кристаллы браком, нарушающим безупречность блеска глазури и работали над устранением этой «проблемы».

Мелкие, едва незаметные глазу кристаллы придают блеск и особую матовость, шелковистость знаменитым китайским селадонам, вышедшим из некоторых печей сунского времени (960-1279 гг. н.э.). И в более поздние эпохи китайские керамисты не ставили перед собой целенаправленной задачи получения кристаллов в глазурном слое.

История возникновения кристаллических глазурей в Европе начинается в 1885 году на Севрском Национальном фарфоровом заводе под Парижем. Два химика этого завода, Шарль Лот и Джордж Дютайи обнаружили, что глазури, содержащие значительные количества оксида цинка, при обжиге дают кристаллы, нарушающие однородность поверхности и приводящие к браку. В подготовленных ими публикациях указывалось, как избежать этого можно избежать. Повышенное внимание к данной проблеме привело к ее переосмыслению: керамисты разобрались, что кристаллы на поверхности глазури — это скорее эффект, чем дефект. Не известно, какой завод здесь был первым. В 1880-х годах эксперименты с кристаллическими глазурями ставили в Севре и Копенгагене. В Копенгагене вазы с кристаллическими глазурями начали выпускать в начале 1890-х, рецепты глазури разрабатывал В. Энгельгардт. Аналогичное производство на севрской мануфактуре было налажено с 1897 года. Примерно в это же время их стали выпускать и на Королевской фарфоровой мануфактуре в Берлине. На Императорском

фарфоровом заводе опыты по их производству начал технолог К.Ф. Клевер в 1899 г, после завершения (1887 – 1889) работ по воссозданию китайских медных глазурей «flambe» и «sang de boeuf». В 1902 году к работе подключился технолог Е.Г. ван дер Беллен. Вазы, декорированные кристаллическими глазурями, завод выпускал до 1917 г.

Создание кристаллических глазурей совпало с развитием в европейском искусстве стиля модерн. Стихийные узоры, образованные кристаллами на изделия простых форм, стали привлекать к себе внимание дизайнеров. Кристаллические глазури с их тонкими градациями цвета, с асимметричными лучеобразными игольчатыми кристаллами, вырастающими из единого центра, полностью соответствовали эстетике модерна с его интересом к природе, к тонкой изящной форме.

Создание кристаллических глазурей завершило развитие европейской технологии эффектарных глазурей, после воссоздания знаменитых китайских пламенеющих глазурей английским химиком Бернардом Муром.

Промышленное производство керамики и фарфора, декорированных кристаллическими глазурями, освоило несколько десятков предприятий в различных европейских странах.

На Севрской мануфактуре ведущим художником, работающим с кристаллическими глазурями, был знаменитый Таксиль Дуа. Признанный мастер техники пат-сюр-пат, он около 1900 г обратился к созданию изделий обтекаемых форм, близких к сфере. В вазе, выполненной в 1904 г, декоративный эффект достигается нанесением на белый фарфор бесцветной глазури, на поверхности которой возникает кристаллическое кружево. Особенности этих глазурей как раз и заключается в непредсказуемости эффекта. Выходящее из печи изделие уникально и неповторимо. Поэтому массового серийного производства изделий с кристаллическими глазурями на севрской мануфактуре не было.



Некоторые керамические предприятия целиком посвятили себя работе с кристаллическими глазурями. На них в качестве основы использовали не фарфор, а высокотемпературную керамику, которая при обжиге спекалась в череп с низким водопоглощением, напоминающим каменную массу.

Примером служит керамическая фабрика в Пьерфоне (Франция), которую основал в 1903 году граф Чарльз Анри Оливье Галле д'Аросс. В 1910 году ее владельцем становится Клемент Байард, создавший команду из мастеров-керамистов под руководством скульптора Эмиля Буйона. В 20-е и 30-е годы XX века в Пьерфоне было произведено большое количество керамических изделий, покрытых кристаллическими глазурями. Керамисты Пьерфона любили создавать узор из синих, окрашенных кобальтом кристаллов, на желто-коричневом фоне. Беря за основу стилистику позднего модерна, художники Пьерфона сознательно упрощали форму, делая ее более конструктивной. Это соответствовало наметившейся эволюции стиля в сторону ар-деко – направления, которое было провозглашено на Выставке декоративного искусства 1925 года, где керамика Пьерфона была удостоена серебряной медали.

Эффекты, близкие керамике Пьерфона, присутствуют и на изделиях фабрики Денбак (Denbac) во Вьерзоне, создаваемых под руководством керамиста Рене Денера (Rene Denert).

Разработке составов потечных и кристаллических глазурей на керамике занимались и отдельные мастера. Среди них Пьер-Адриан Дальперэ (Pierre-Adrien Dalpraugat) в Бург-ля-Рен, получивший медаль на Всемирной выставке 1900 г в Париже. Братья Жозеф и Пьер Мужен (Joseph et Pierre Mougin, школа Нанси) с 1905 года экспериментировали с кристаллическими глазурями на фаянсовой мануфактуре Люневилль-Сен Клемент (Лоррен). Альфред Реноле (Alfred Renoleau) из Ангулема использовал кристаллические глазури для декорирования изделий из известкового фаянса. Жильбер Метенье (Gilbert Metenier) из Ганна обратился к керамике в 1913 году. С 1928

по 1940 год в его мастерской, насчитывающей от 11 до 13 человек, выпускали керамические изделия, покрытые одновременно потечными и кристаллическими глазурями, наносимыми на часть поверхности изделия одна поверх другой. Это приводило к интересным декоративным эффектам.

Наметившийся в конце 1910-х годов отход от стилистики модерна в сторону создания геометрических конструктивных форм, не требующих дробления поверхности декоративными эффектами, привел к угасанию интереса к этой технике. Тем более, стоимость изготовления кристаллического продукта была слишком велика, а «капризное» поведение глазури, ее высокая текучесть, приводили к большому количеству брака. Упрощение форм изделий отвечало и задачам промышленного производства, заинтересованного в более простых и предсказуемых процессах глазурования. В 1930-е годы большинство крупных фарфоровых производств прекратило выпуск изделий с кристаллическими глазурями, а после Второй мировой войны их тиражное производство вообще прекратилось.

Эксперименты в области керамики велись не только крупными промышленниками. В конце XIX века возникает английское художественное движение викторианской эпохи, известное под названием «Искусства и ремёсла» (Arts & Crafts) участники которого занимались ручной выработкой предметов декоративно-прикладного искусства, стремясь к сближению искусства и ремесла. Движение, во главе которого стояли Уильям Моррис и Джон Рескин, строилось на программе прерафаэлитов с их идеализацией самобытного творчества ремесленников средневековья, которое противопоставлялось бездушному, обезличенному машинному производству времён капитализма. В 1898 г в Англии Эдвард Тейлор, следующий философии Рескина, основывает керамическую мастерскую, которую называет «Керамика Рескина» (Rusken's pottery) из уважения к своему кумиру. В этой мастерской проводят эксперименты и с кристаллическими глазурями, наносимыми на высокотемпературную

керамику. Примерно в эти же годы эксперименты с кристаллическими глазурями начинает ставить Аделаида Олсоп Робени из Нью-Йорка. Она берет за основу рецепты Севрской мануфактуры и составляет на их основе собственные. В издаваемом ей журнале обсуждались различные методы глазурирования, публиковались рецепты глазури.

Постепенно кристаллические глазури переходят в область студийного творчества. Индивидуальные мастера керамисты в условиях собственной студии теперь выполняли почти все производственные процессы. Они сами составляли массу, придумывали и создавали изделие, сами глазурировали и обжигали в печах.

Студийная керамика в отличие от созданной на производстве требовательна к индивидуализации предмета, выражающему собственный творческий язык художника. Если производство стремится создать применимые в быту и успешные в продаже функциональные предметы, то студийные художники создают вещи, являющиеся скорее личным высказыванием и воплощением собственного представления о форме предмета и материале.

Многообразие творческих путей современных художников трудно охватить. Тем не менее мы можем рассмотреть несколько выразительных примеров использования ими кристаллической глазури.

Одним из художников, искавших собственный рецепт кристаллических глазурей был Питер Илсли (Великобритания, 1932-2014). С 1989 года он полностью посвятил своё творчество выращиванию крупных кристаллов на теле гончарных сосудов. Свои фарфоровые изделия он покрывал цинковым силикатом, содержащим диоксид кремния и диоксид титана. Питер Илсли смог добиться появления эффектных крупных кристаллов, диаметром до 10 см.

Начавший свою карьеру в 70е Билл Кэмпбелл (США) в настоящее время имеет за плечами более чем сорокалетнюю карьеру. Он

специализируется на создании фарфоровых изделий премиум-класса богато декорированных глазурями. Отличительной чертой стиля Кэмпбелла является умение органично соединять в одном изделии цветные потечные и кристаллические глазури, создавая ощущение живой, подвижной поверхности. На примере ваз мы видим, как динамичная пластика формы соединяется со свободными потеками глазури и хаотичными, непредсказуемо растущими на глазури кристаллами. Процесс создания изделия, по словам художника, целиком ориентирован на декорирование его поверхности.

Сложный режим обжига кристаллических глазурей, их непредсказуемость долгое время сковывали художников в отношении формы. Весь опыт использования кристаллических глазурей показывает, что для роста кристаллов наиболее подходят сосуды овоидной формы с высоким узким горлом, обеспечивающим плавное и равномерное стекание глазури во время обжига.

Интересное развитие привычной форме дал в своём творчестве Мэтью Хорн, утрируя пропорции до максимального контраста между туловом и горлышком. Такие сосуды уже перестают быть функциональными вазами, становясь авторским произведением художника.

Однако сегодня кристаллическая глазурь выступает не только украшением гончарного сосуда, но и становится частью объекта современного искусства. В проекте Линды Свонсон «Заражение», кристаллическая глазурь покрывает тела 1000 вылепленных вручную керамических слизней, являющихся частью масштабной инсталляции, созданной художницей на берегах Исторического Лачинского канала в секторе очистных сооружений. Использование таких дорогостоящих и трудоемких материалов для изображения, казалось бы, не привлекательных и вредоносных животных, здесь превращает их в драгоценные существа, служащие непрекращающемуся циклу распада и обновления.

В 2016 году работу с кристаллическими глазурями возобновил и Императорский фарфоровый завод в Санкт-Петербурге.



Рис. 6. Кувшин, покрытый кристаллическими глазурями. Gres de Pierrefonds



Рис. 7. Сферолиты виллемита, допированные ионами кобальта.

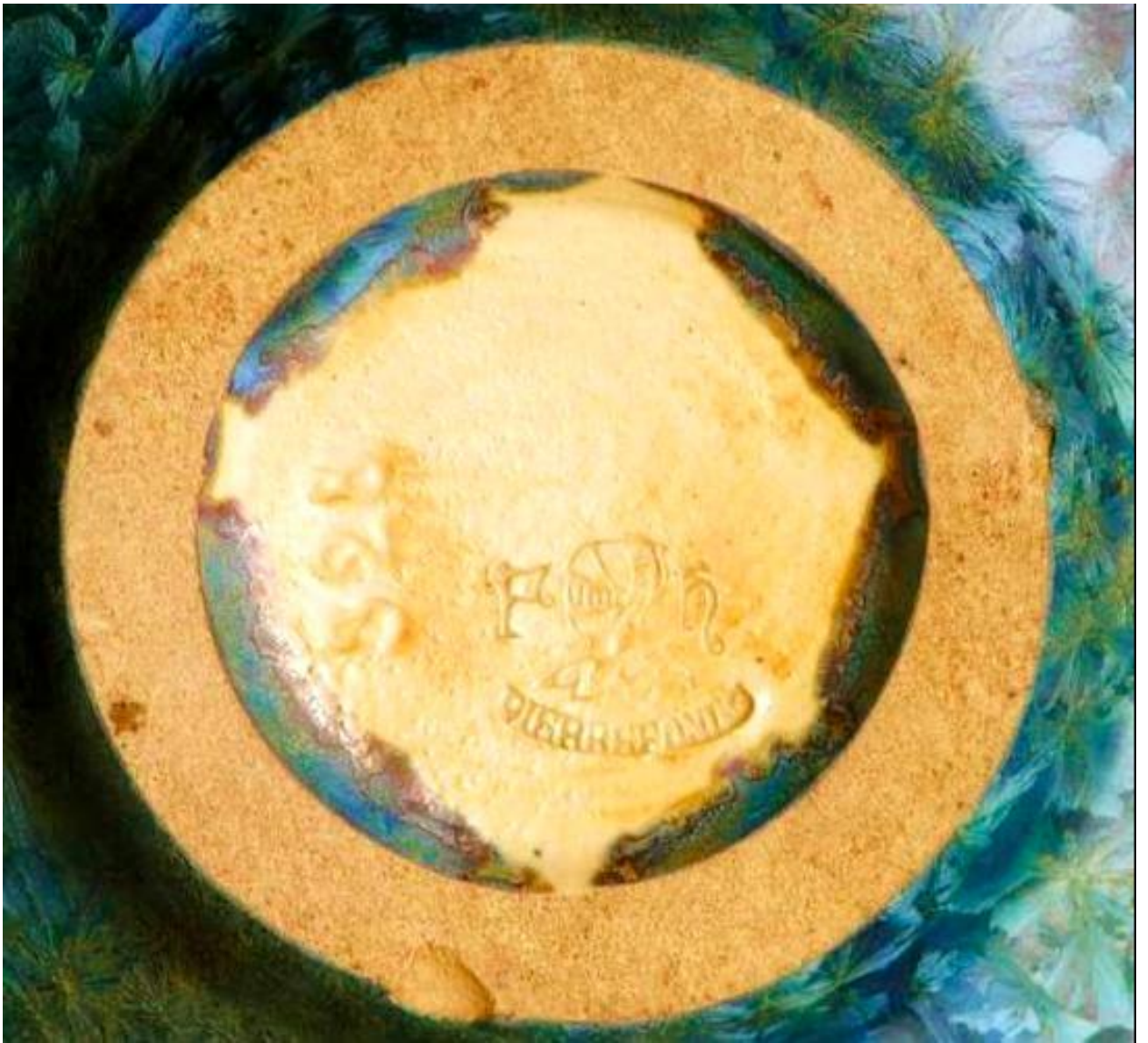


Рис. 8. Дно изделия. Кристаллические глазури обладают высокой текучестью, поэтому изделия обжигают на специальных подставках, а затем дно вазы шлифуют.



Рис. 9. Ваза с кристаллическими глазурями. Севр. Ок 1900 г.





Рис. 10. Ваза. Таксиль Доат, 1904 г.

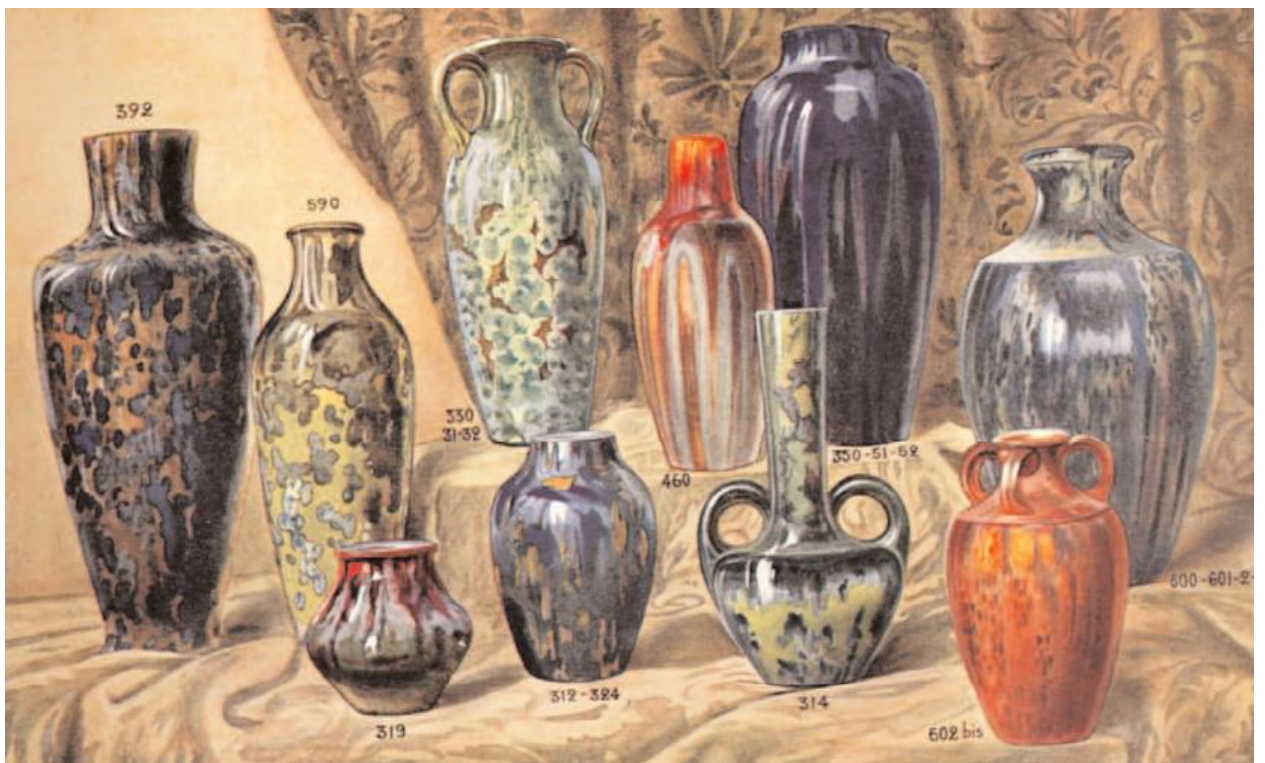


Рис. 11. Вазы. Керамика. Пьерфон. Страница из каталога 1928 года.



Рис. 12. Ваза. Королевская фарфоровая мануфактура. Копенгаген. 1893 г.



Рис. 13. Питер Илсли. Декоративные вазы.

### **Глава 3. Проектирование изделий из керамики предназначенных для печати на 3d принтерах и особенности поведения кристаллических глазурей на их поверхности**

Перед художником, проектирующим керамическое изделие всегда стоит несколько задач. Это прежде всего создание формы, имеющей пластическую и образную выразительность, будь то функциональный предмет или декоративная скульптура. Но специфика работы керамиста заключается не только в точности художественного решения, но и в глубоком знании технологических особенностей материала в котором он работает. Именно поэтому художник как правило работает в тесном сотрудничестве с химиком технологом.

На сегодняшний день работа в таком древнем виде искусства, как керамика не обходится без использования новых технологий. Художники и дизайнеры с интересом пробуют актуальные материалы, находя для себя другие способы выразительности. Их работа тесно связана с работой технолога. Именно их сотрудничество залог успеха будущего произведения.

Художнику-керамисту при проектировании формы нужно учитывать материал из которого будет изготовлено будущее произведение. Так изделия из шамота как правило имеют не только большие размеры, но и выразительную фактуру, декорируемую оксидами и солями металлов. Фаянсовые предметы, имеющие гладкую поверхность и относительно не высокую (1100°C) температуру второго обжига часто декорируют яркими цветными глазурями и подглазурными красителями. Особый интерес у современных художников вызывают кристаллические глазури, которые можно наносить на фарфоровые изделия. При этом не важно, будет ли фарфор очень высокой белизны, ведь под глазурями этого типа цвет черепка виден не будет. Все внимание зрителя сосредоточится на кристаллах, растущих на поверхности. Этот аспект также немаловажен и для промышленников, так как очень белые сорта фарфоровой массы как правило

значительно дороже при производстве. Конечно, кристаллические глазури являются и наиболее сложными для использования. Они требуют особого длительного режима обжига и большого внимания к форме изделия. Как правило, сосуды, проектируемые для декорирования такими глазурями, имеют тулово с выступающими, но покатыми «плечами» и небольшим основанием. Именно такая форма даёт кристаллам возможность роста на поверхностях, обращённых к зрителю и отчасти препятствует стеканию глазури с изделия. Сама поверхность изделия также может иметь значение для формирования кристаллов. Поэтому способ формования изделия также важно учитывать.

В современном производстве существует три принципиально разных метода формования предметов из керамики. Самым известным является моделирование на гончарном круге, где изделие формируется из комка плотной пластичной массы под воздействием центробежной силы и рук мастера-гончара. Второй способ представляет собой литье жидкой глины (шликера) в гипсовую форму, что позволяет работать с лишенными пластичности массами, такими как фарфор, фаянс и каменные массы, а также значительно ускоряет процесс производства. Третьим и самым молодым является печать изделий с помощью 3D-принтера. В центре Сириус такой принтер появился благодаря инициативе руководителя отдела Прототипирования Олега Вартанова. На базе союза лабораторий Керамики и Прототипирования у школьников появилась возможность опробовать синтезированные ими глазури на изделиях, полученных методом 3D печати.

Создание первого 3D принтера принадлежит Чарльзу Халлу, который в 1984 году изобрел процесс стереолитографии (SLA). На данный момент 3D печать используется в таких индустриях как машиностроение, авиационная и ювелирная промышленность, медицина, а в печати стали использоваться самые разнообразные материалы – от дерева и стекла до металла и бетона.

Бельгийская дизайн-студия Unfold начала «печатать» керамические изделия с помощью 3D принтера RapMan еще в 2012 году. Джонатан Кип (Jonathan Keep) собрал собственный 3D принтер и выложил свои разработки в открытый доступ, открыв тем самым путь для экспериментов всем желающим.

При печати используется экструдерный метод подачи материала, что накладывает определенный отпечаток на внешний вид изделия: слои образуют полосатую структуру поверхности, варьирующуюся в зависимости от диаметра сопла экструдера. Именно эта особенность распечатанных изделий может быть выгодной для использования кристаллических глазурей.

Кристаллические глазури характеризуются высокой потечностью, и часто эффект проявляется на поверхности с неровностями и шероховатостями, задерживающими на себе глазурь. Было решено выявить экспериментально, при каком из трех способов формования изделие получит наиболее подходящую для «выращивания» кристаллов поверхность.

Бельгийская дизайн-студия Unfold начала «печатать» керамические изделия с помощью 3D принтера RapMan еще в 2012 году. Джонатан Кип (Jonathan Keep) собрал собственный 3D принтер и выложил свои разработки в открытый доступ, открыв тем самым путь для экспериментов всем желающим.

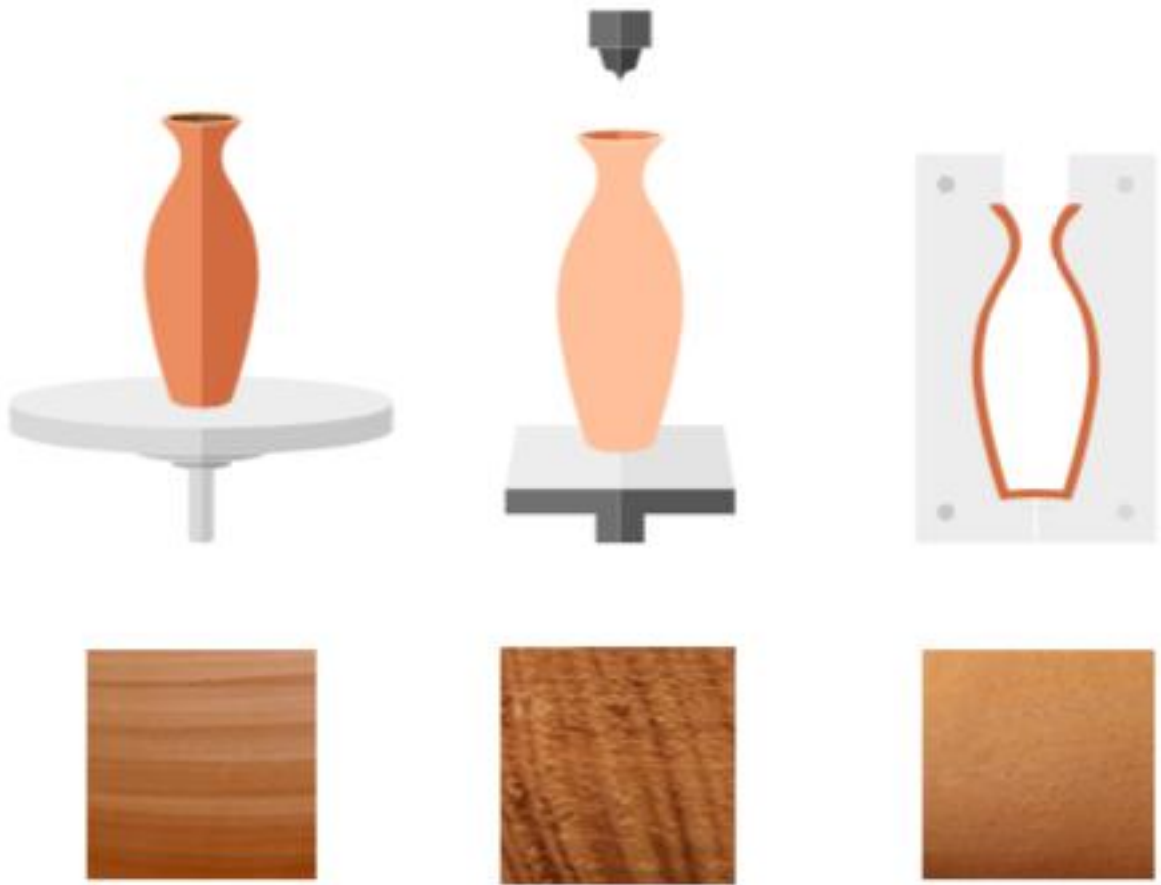


Рис. 14. Сравнение поверхности предметов, полученных формованием на гончарном круге, на 3D принтере и литьём в форму.

## Глава 4. Некоторые специальные вопросы

### Система CoO-ZnO. Ринманова зелень

Замена ионов марганца на ионы кобальта может привести к образованию новых веществ в системе, т.к. кобальт легче принимает тетраэдрическое окружение, которое характерно для цинка (и, соответственно, для замещающих его двухвалентных переходных металлов). Так же в системе CoO - ZnO при 1000°C - 1100°C возможно существование непрерывной фазы твердых растворов номинального состава  $Zn_{1-x}Co_xO$ . Заметная растворимость оксида кобальта в ZnO наблюдается при температуре выше 1173°C (что приблизительно соответствует температурам получения виллемита), при которой удастся получить гомогенные образцы  $Zn_{1-x}Co_xO$  различного состава, зависящего от изначальной концентрации оксида кобальта. При этом образующееся вещество («ринманова зелень») имеет ярко выраженную зеленую окраску, зависимость интенсивности которой от концентрации кобальта показана на рисунке 3. Марганец же образует твердые соединения  $Zn_{1-x}Mn_xO$  в системе MnO – ZnO только под давлением выше шести гигапаскаль, они метастабильны при атмосферном давлении.

То есть, если в случае активации виллемита ионами  $Mn^{2+}$  при атмосферном давлении в системе  $SiO_2$ -MnO-ZnO могут образовываться только альфа- и бета- ортосиликат цинка с частично замещенными катионами цинка на катионы марганца, то система  $SiO_2$ -CoO-ZnO является более сложной.

### Кристаллизация виллемита в расплаве стекла

В статье «Optical and structural properties of  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  from SLS waste bottle obtained by a solid state method» описано получение бета- и альфа-модификаций ортосиликата цинка  $Zn_2SiO_4$  в расплаве силикатного стекла. В этой работе предложен способ получения виллемита сплавлением



гомогенизированных порошков силикатного стекла определенного состава, оксида цинка и оксида марганца. Сначала эту смесь сплавляли при температуре 1400°C, а расплав выливали в холодную воду. Полученную так называемую «фритту» еще раз перетирали в ступке, после чего делили на части по одному грамму. Поливиниловый спирт использовался для формирования «таблеток», которые в дальнейшем подвергали действию пресса в течение трех часов под давлением в пять тонн. Полученные «таблетки» выдерживали на протяжении 2 часов при разных температурах в печи.

При помощи рентгенофазового анализа было выявлено, что при 600°C существует только структура, максимально схожая со структурой бета- $Zn_2SiO_4$ , который уже при 700°C полностью переходит в виллемит.

Поэтому, во время обжига при 1200°C возможно образование только альфа-ортосиликата цинка с частично замещенным атомом цинка на кобальт. Как было замечено, он может содержать некоторые примеси  $Zn_{1-x}Co_xO$ , но, по предварительным оценкам, содержание последнего должно быть незначительным.

При кристаллизации больших обособленных кристаллов виллемита из расплава кристаллических глазурей важно соблюдать температурный режим. При слишком низкой температуре высокая вязкость расплава не даст оксиду цинка нормально диффундировать из расплава в кристаллы, в то время как слишком большая температура приведет к полному растворению всех критических зародышей или даже уже образовавшихся кристаллов (схематически зависимость скорости роста кристаллов от температуры представлена на рисунке).

**Влияние добавок в кристаллических глазурях на кристаллизацию виллемита**

Состав кристаллических глазурей сильно отличается от состава, предложенного в выше разобранный работе, где кристаллизацию проводили в обычном силикатном стекле с добавкой оксида цинка и марганца. Фазовая диаграмма таких стекол, представляющих из себя систему  $K_2O - SiO_2 - ZnO$  (марганец добавляется в незначительном количестве и полностью переходит в структуру виллемита, мало влияя на вид диаграммы, так что его можно не учитывать) представлена на рисунке 3. Введение таких добавок как  $CaO$  и  $MgO$  приводит к понижению, а введение  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  наоборот, к повышению вязкости расплава при больших температурах. Однако кроме этого эффекта,  $MgO$ ,  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  играют важную роль в образовании центров кристаллизации. Частицы образующихся в расплаве соединений переменного состава  $(Mg_2Ti_2O_5)_x - (Al_2TiO_5)_{1-x}$  провоцируют появление кристаллов. В данных соединениях координационное число титана равно пяти, при другом КЧ титан не дает центров кристаллизации в условиях высокотемпературного обжига в расплаве стекла. Для образования этих соединений и вводится оксид двухвалентного металла с небольшим радиусом (магний, кальций).

Концентрация оксида титана обратно пропорциональна температуре начала кристаллизации. Так, например, в системе  $MgO - SiO_2 - Al_2O_3 - TiO_2$  при концентрации оксида титана равной двум мольным процентам бета модификация кварца начинает кристаллизоваться из расплава при  $803^\circ C$ , а при концентрации равной десяти мольным процентам - уже при  $761^\circ C$ .

### **Зависимость формы кристаллов от температурного режима**

Очевидно, что кристаллизация происходит в два этапа: сначала образуются центры кристаллизации, затем происходит рост кристаллов. Возможны два случая: либо образование центров и рост кристаллов происходит при одной и той же температуре, либо при различных.

Рассмотренные в работе системы относятся ко второму случаю, поэтому режим обжига играет огромную роль в образовании кристаллов. В

общем случае, изменение температуры в течение времени, подходящее для роста кристаллов показано на рисунке 4, температуры могут варьироваться в зависимости от состава глазури.

Температура, при которой происходит кристаллизация влияет как и на форму кристаллов (рис 5), так и на их цвет. Изменение окраски, скорее всего, свидетельствует о возможности перехода d-металла из кристаллов в стеклофазу, то есть существует некоторое равновесие между переходом кобальта в кристаллическую и стеклофазу, зависящее от температуры. Вопрос, какая часть кобальта содержится в стекле и кристалл какого состава образуется, остается открытым.

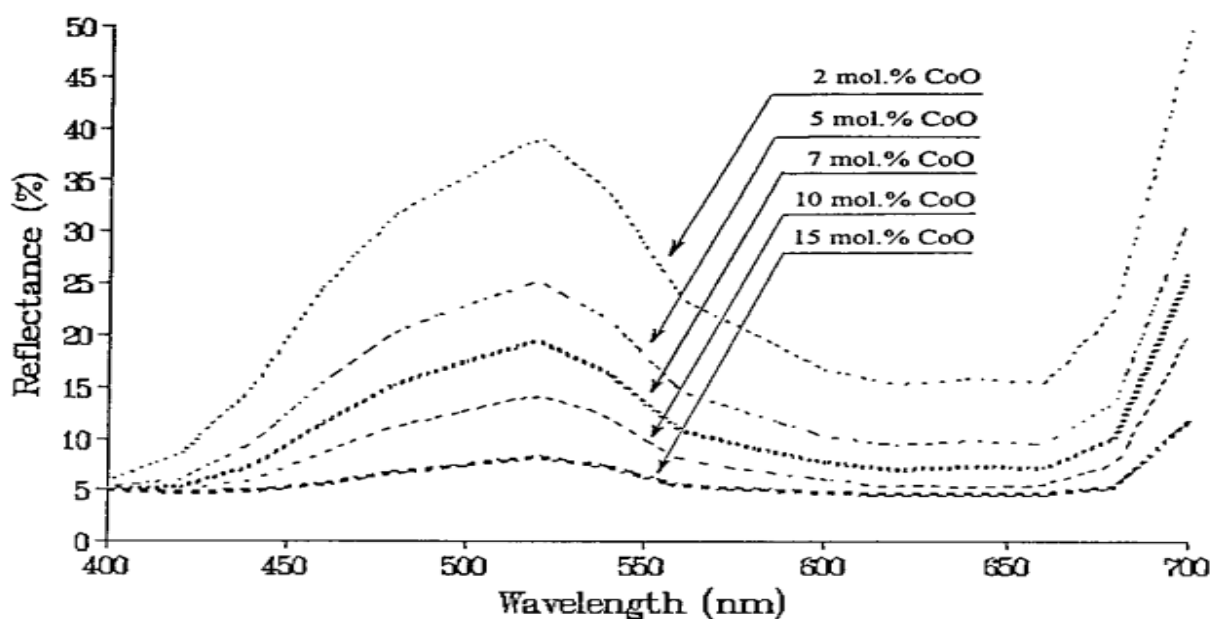


Рис. 15. Зависимость отражательной способности вещества  $Zn_{1-x}Co_xO$  от содержания оксида кобальта.

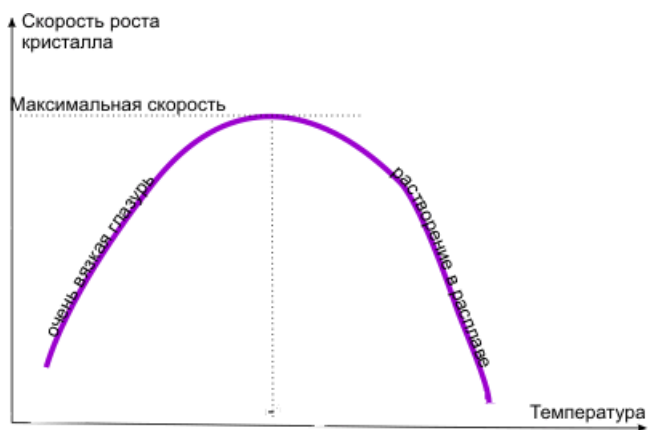


Рис. 16. Схематическая зависимость скорости роста кристаллов от температуры.

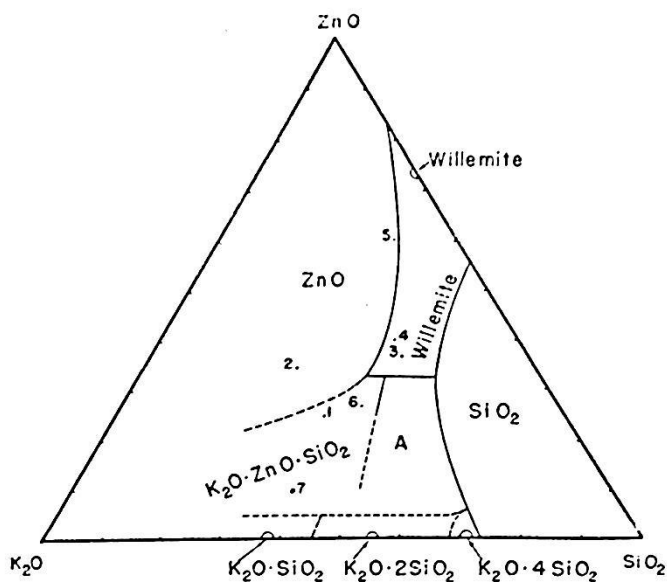


Рис. 17. Фазовая диаграмма трехкомпонентной смеси ZnO - K<sub>2</sub>O - SiO<sub>2</sub>

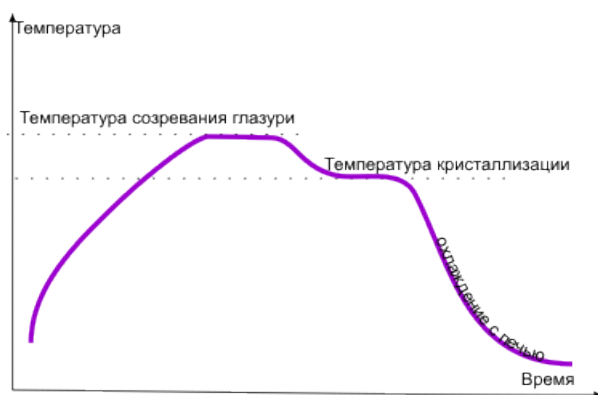


Рис. 18. Приблизительный режим обжига кристаллических глазурей

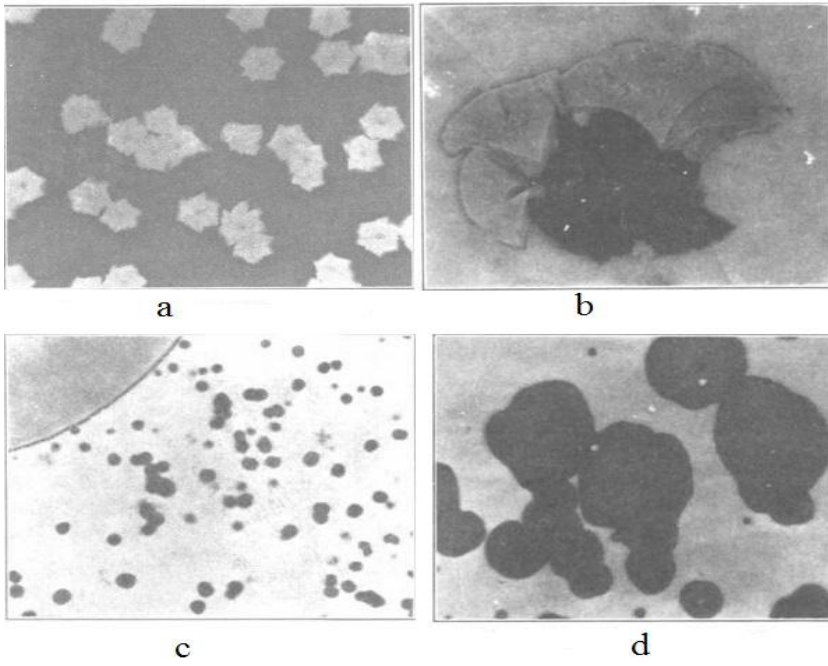


Рис. 19. Форма кристаллов, выращенных при температуре: а -  $973^{\circ}\text{C}$ , б -  $1050^{\circ}\text{C}$ , в -  $1100^{\circ}\text{C}$ , г -  $861^{\circ}\text{C}$

## ПРАКТИКУМ

### Получение фриттованной основы для кристаллической глазури

Необходимые компоненты (см. табл. 1) тщательно перетрите в фарфоровой ступке, затем смесь перенесите в фарфоровую чашку и поместите ее в камерную печь, обжиг ведите при температуре 850 °С в течение 4 часов. Скорость нагрева и охлаждения должна лежать в диапазоне 10 – 15 °С/мин. После охлаждения фритту измельчите в фарфоровой ступке.

Таблица 1. Основы для кристаллических глазурей

Глазурь	Состав шихты		
	Компонент	Мольная часть	Масса, г
А	Карбонат натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.097	6.9
	Карбонат кальция $\text{CaCO}_3$	0.048	3.2
	Оксид магния $\text{MgO}$	0.039	1.0
	Оксид цинка $\text{ZnO}$	0.763	41.2
	Нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0.048	8.4
	Оксид алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.240	16.2
	Кварц $\text{SiO}_2$	1.910	76.4
Б	Карбонат натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.051	3.6
	Карбонат калия $\text{K}_2\text{CO}_3$	0.235	21.6
	Карбонат кальция $\text{CaCO}_3$	0.088	5.9
	Оксид цинка $\text{ZnO}$	0.575	31.1
	Нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0.051	8.9
	Оксид алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.162	10.9
	Кварц $\text{SiO}_2$	1.700	68.0
	Оксид титана $\text{TiO}_2$	0.202	10.8

## Получение кристаллических глазурей

Необходимые количества основы и красителя (см. табл. 2) тщательно перетрите в фарфоровой ступке, затем смесь перенесите в тигель и поместите его в камерную печь. Обжиг ведите при температуре 1250 °С в течение 3 – 4 часов, нагрев ведите со скоростью 10 °С/мин (общее время обжига 6 – 7 часов). В горячем виде тигель выньте из печи, расплав вылейте тонкой струей в чистую металлическую емкость с холодной водой. Полученную стеклянную проволоку перенесите на фильтровальную бумагу и высушите на воздухе. Сухую глазурь измельчите сначала в фарфоровой ступке, прикрывая ступку стекловолоконным покрывалом, затем для более тонкого помола продолжите измельчение в мельнице. Просейте через сито с диаметром ячейки 0,064 мм, при необходимости крупную фракцию (не прошедшую через сито) можно повторно измельчить в мельнице или агатовой ступке.

Таблица 2. Кристаллические глазури

№	Краситель	Мольная доля	Весовая доля
0	нет	-	-
1	Оксид кобальта CoO	2.5%	2.7% (А) 2.6% (Б)
2	-//-	5%	5.4% (А) 5.2% (Б)
3	Оксид никеля NiO	2.5%	2.7% (А) 2.6% (Б)
4	-//-	5%	5.4% (А) 5.2% (Б)
5	Оксид железа Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5%	2.9% (А) 2.8% (Б)
6	-//-	5%	5.7% (А)

			5.6% (Б)
7	Оксид меди CuO	2.5%	2.9% (А) 2.8% (Б)
8	-//-	5%	5.7% (А) 5.6% (Б)
9	Перекись марганца MnO <sub>2</sub>	2.5%	3.1% (А) 3.0% (Б)
10	-//-	5%	6.2% (А) 6.0% (Б)

### **Нанесение и обжиг кристаллических глазурей**

В качестве основы для нанесения кристаллических глазурей можно использовать следующие системы:

- Вода
- Водный раствор декстрина
- Вода-глицерин
- Глицерин

Следует иметь в виду, что наличие органических соединений в основе при обжиге может привести к восстановлению окрашивающих компонентов и изменению цвета кристаллической глазури.

Растертую кристаллическую глазурь нанесите кистью на сухую неглазурованную поверхность фарфорового изделия, подсушите на воздухе в течение 20 – 30 минут. Затем поместите изделие в камерную печь. Обжиг изделия проводится сначала при температуре  $T_1 = 1250\text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $t_1 = 3$  часа (см. рис. 20), затем при температуре  $T_2$  в течение времени  $t_2$  (см. табл. 3). Скорость нагрева должна составлять 5 – 6  $^\circ\text{C}/\text{мин}$ , скорость охлаждения – 2 – 3  $^\circ\text{C}/\text{мин}$ .



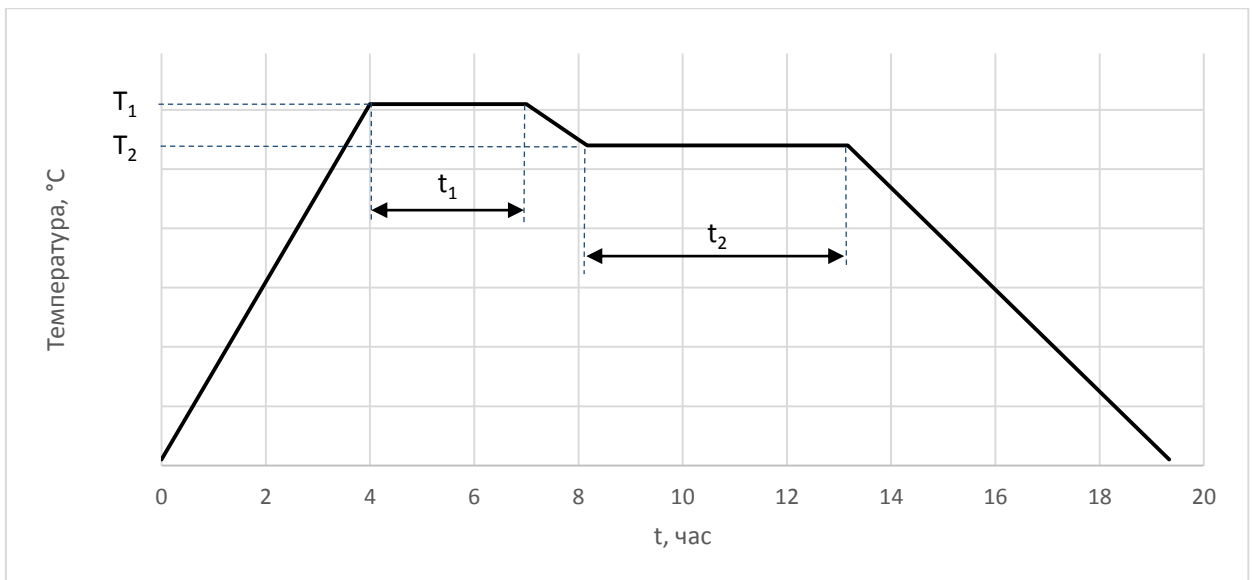


Рис. 20. Температурный профиль печи при обжиге

Таблица 3. Обжиг изделий, покрытых кристаллической глазурью

№	Глазурь	$T_2, ^\circ\text{C}$	$t_2, \text{ч}$
1	Б	870	3
2	Б	950	3
	А, Б	1000	2
3	А, Б	1000	3
4	А, Б	1000	5
5	А, Б	1100	3
6	А, Б	1100	5
7	А, Б	1160	3