

Лекция 10.

Фарфор

Фарфор

- Стекловидный
- Твердый
- С низкой пористостью ($<5\%$)
- Водо- и газонепроницаемый даже без глазури
- Белый или специально окрашенный
- Прозрачный в тонком слое
- Звонкий
- Имеет зернистую структуру
- Имеет высокую прочность

Состав

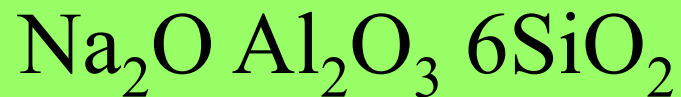
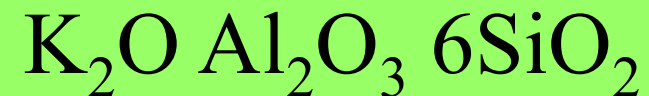
- Стекло
- Кристаллические фазы
- Газовая фаза (поры)

Сырье:

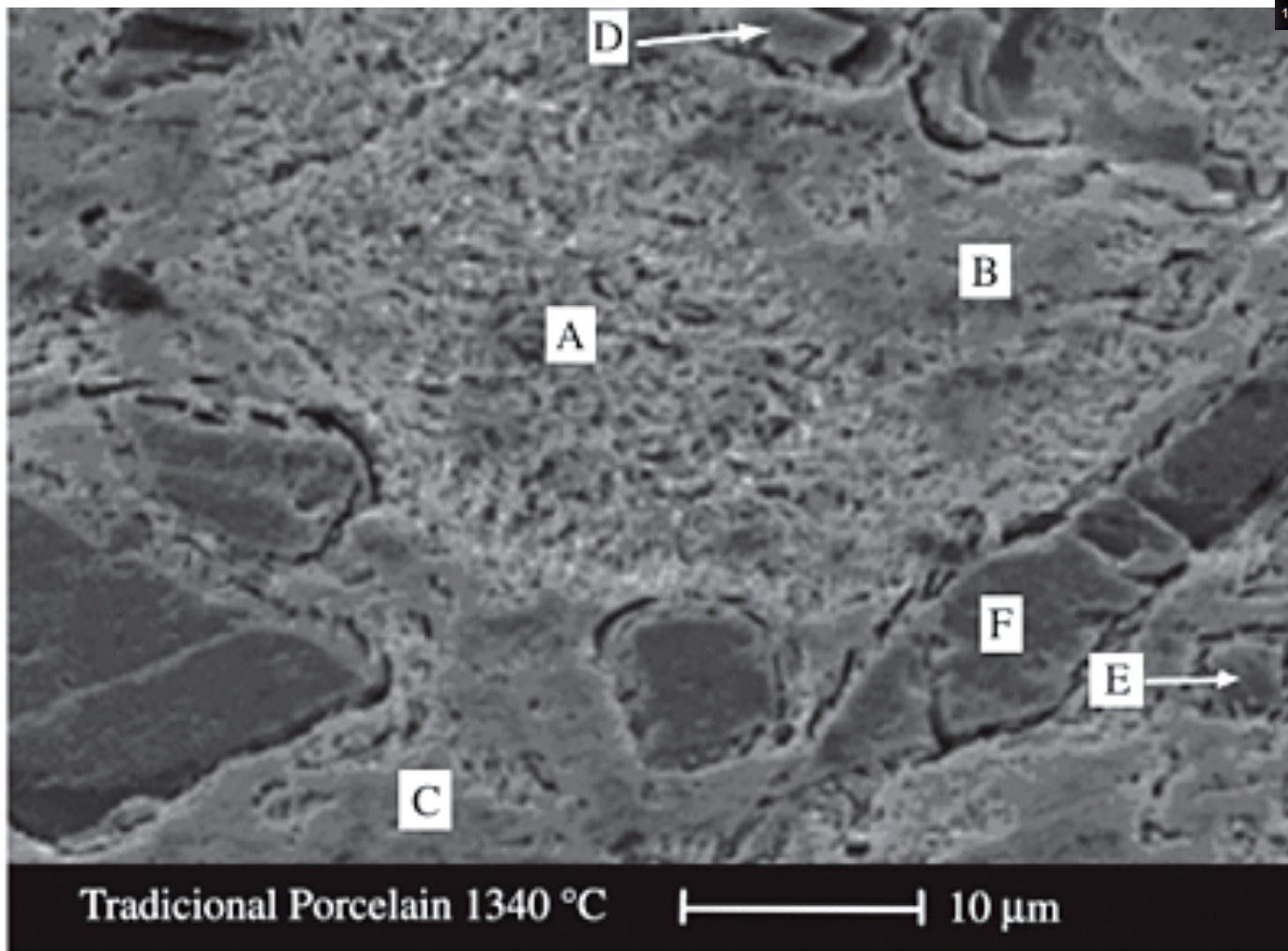
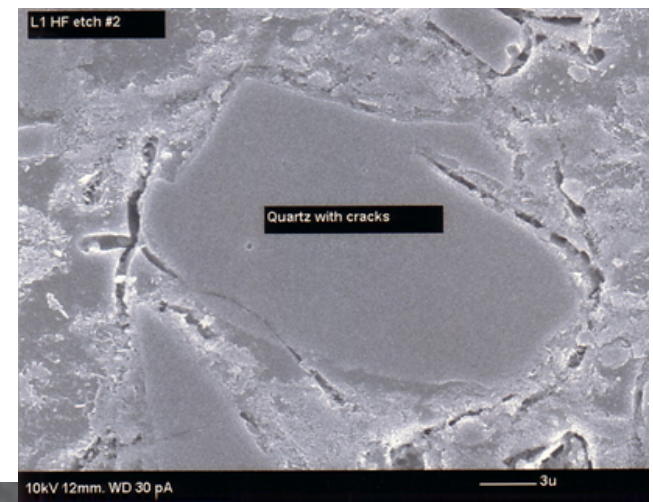
- 1) Глинистые (каолин)
- 2) Отощающие (кремнезем)
- 3) Плавни (полевой шпат, фосфат кальция)



Полевой шпат

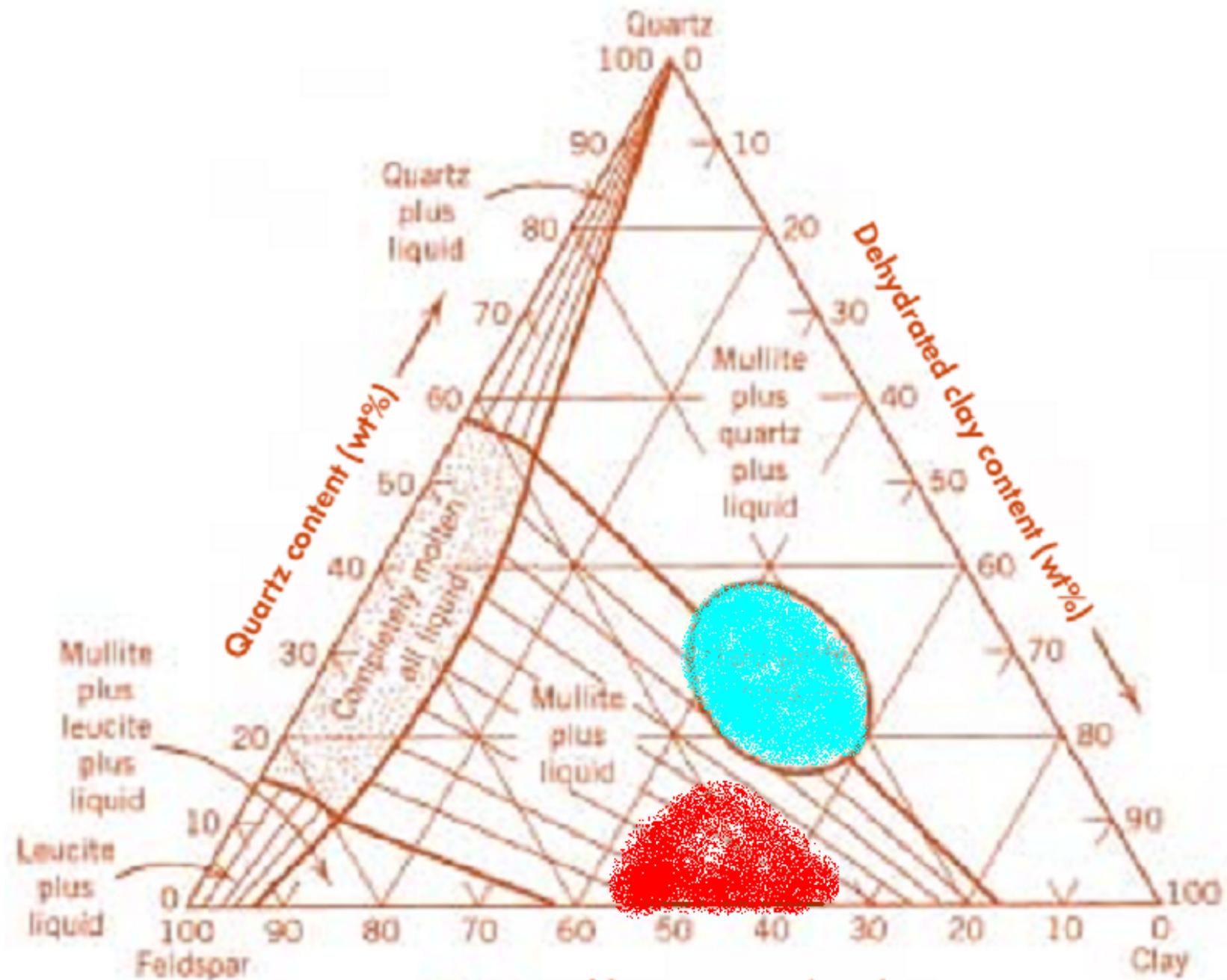


Микроструктура твердого фарфора



Фазовые составляющие обожженных образцов трехкомпонентных смесей (каолин : кварц = 60 : 40)

Темпера- тура обжига в °С	Состав без полевого шпата	Составы ,содержащие полевой шпат
1050	Кварц, γ - Al_2O_3	Кварц, γ - Al_2O_3 и малоизменен- ный полевой шпат
1150	Кварц, муллит	Кварц, муллит и измененный полевой шпат
1250	Кварц, муллит, кристо- балит (слабые линии)	Кварц, муллит и кристобалит (слабые линии)
1350	Кварц, муллит, кристо- балит	Кварц, муллит и кристобалит
1450	Кварц, муллит, кристо- балит (интенсивные ли- нии)	—



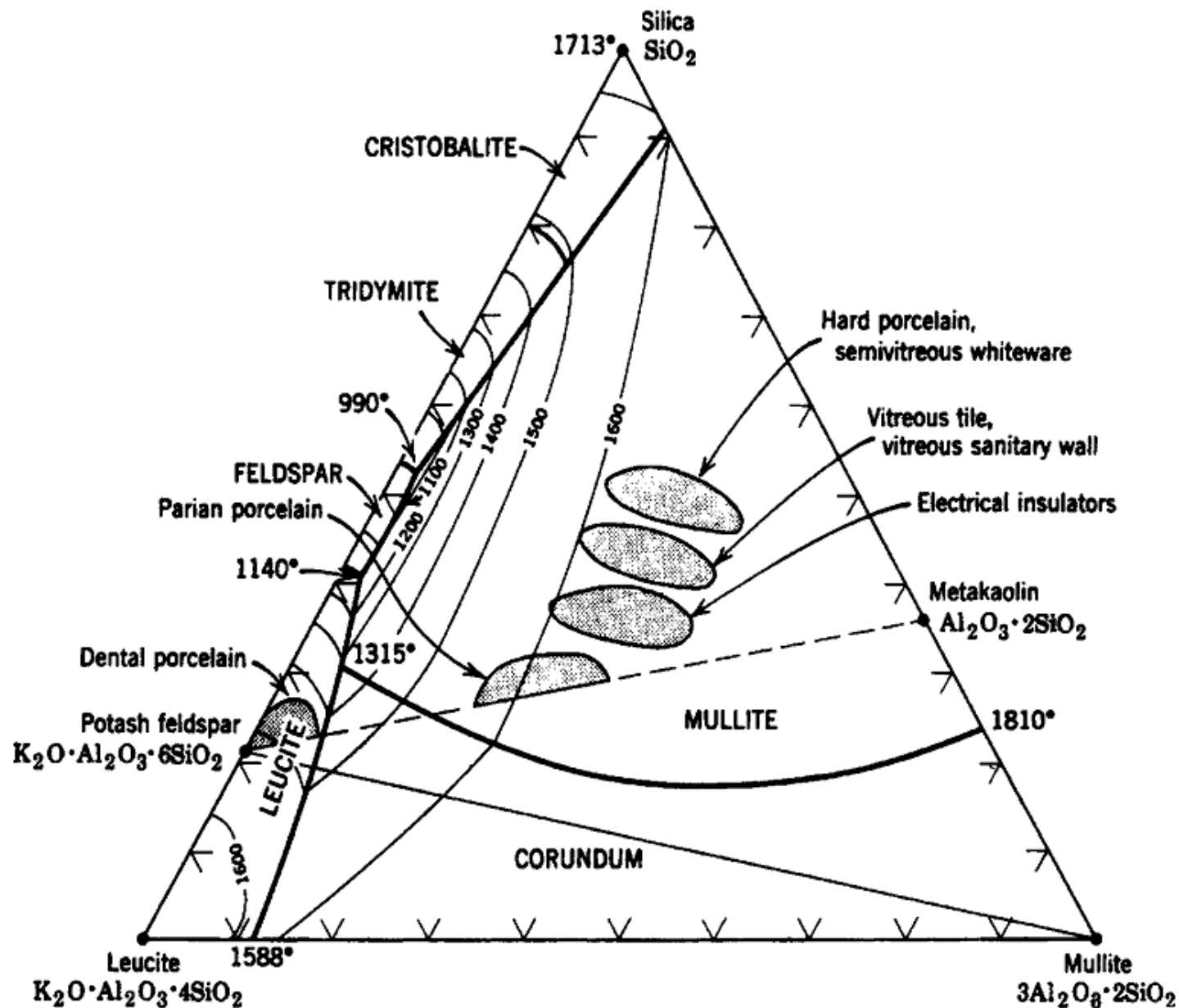
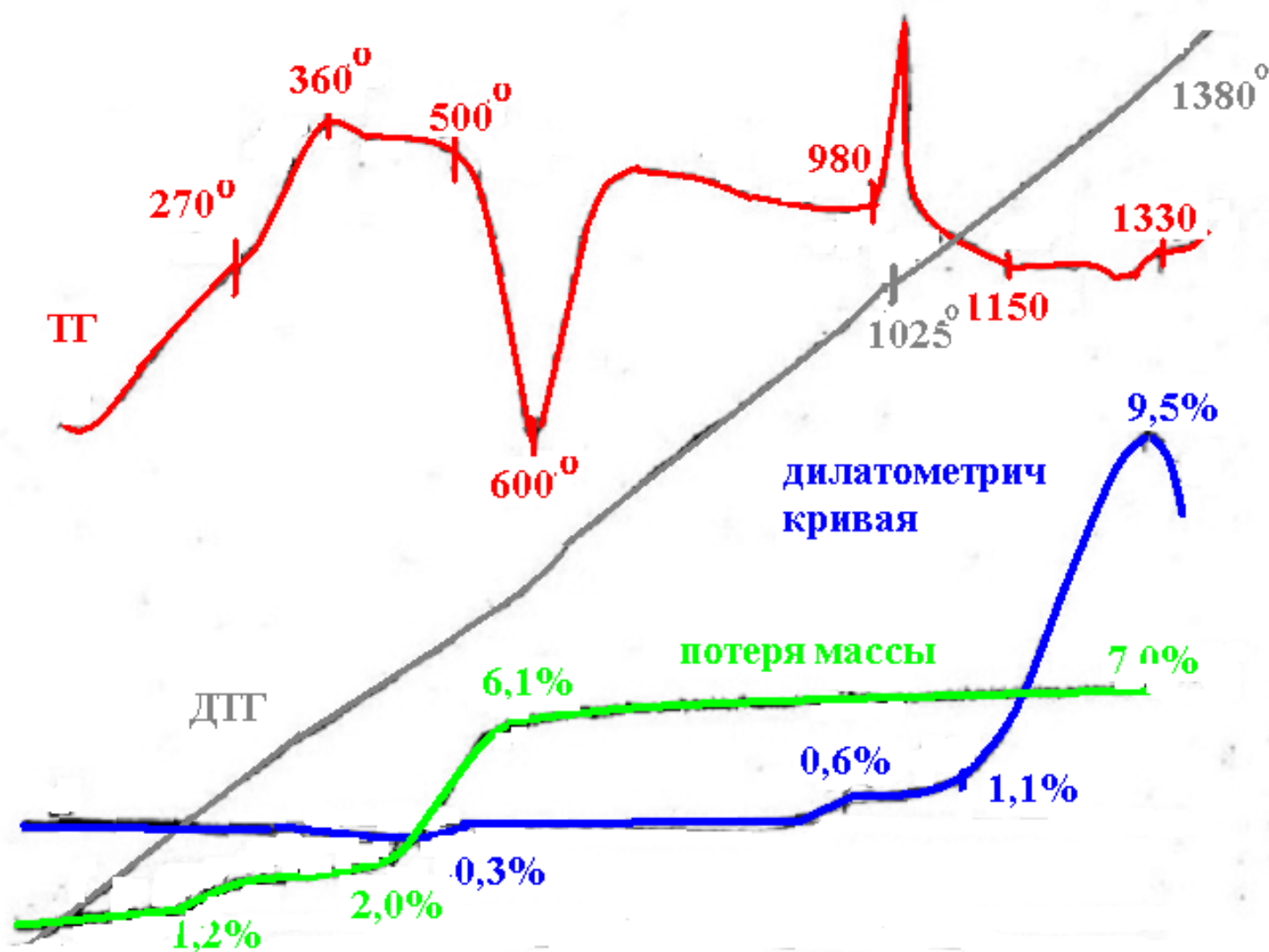


Fig. 1. Leucite–mullite–cristobalite portion of the K_2O – Al_2O_3 – SiO_2 phase diagram. Metakaolin is identified on the diagram, representing the location of the clay portion of a porcelain batch following dehydroxylation. Ranges for typical commercial porcelain compositions are identified. Potash feldspar is incongruently melting and the eutectic liquid formation temperature is 990°C.⁸

Комплексная термограмма трехкомпонентного состава



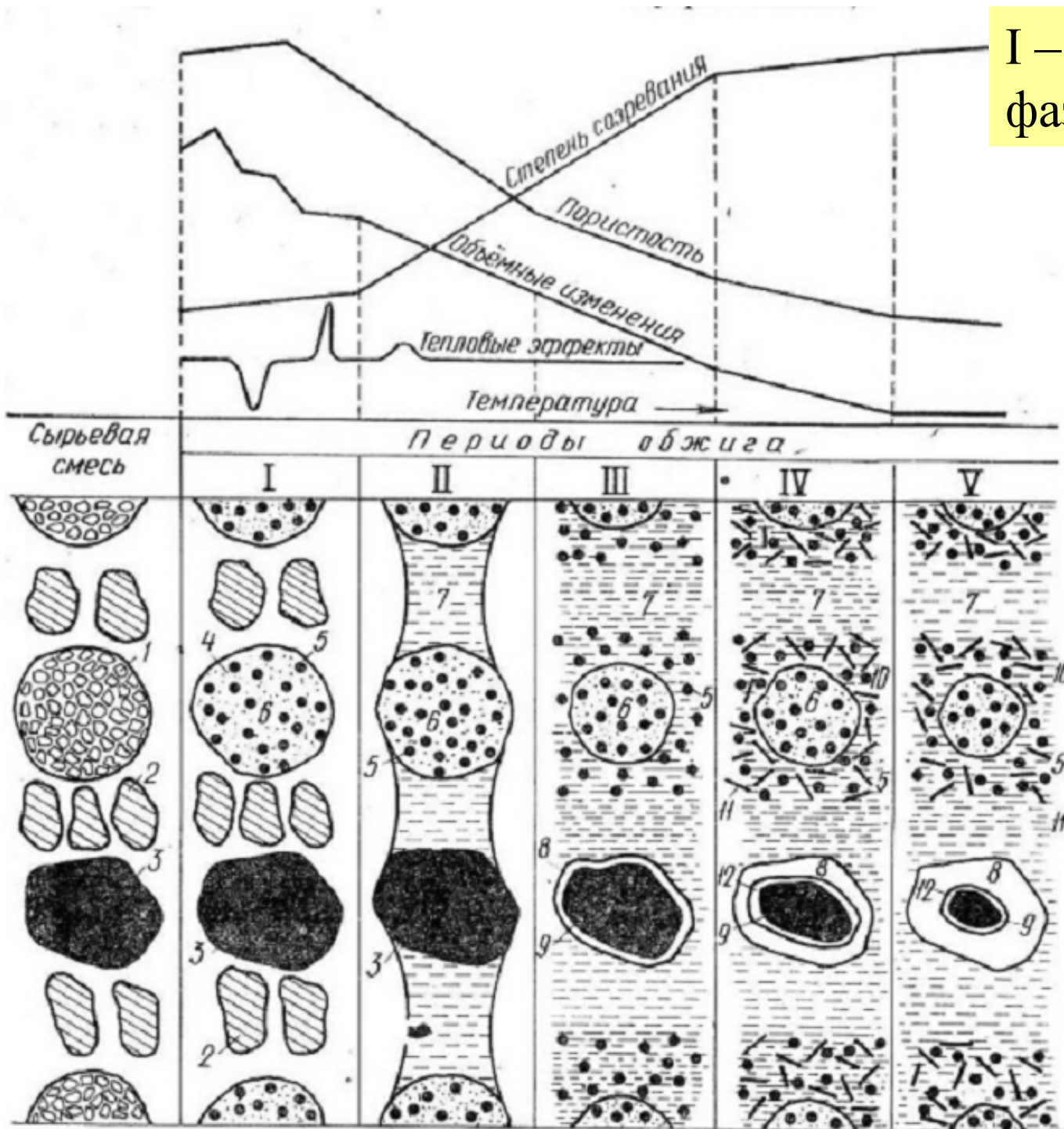
I – процессы в твердой фазе (до 1150°)

II – 1150 – 1200°
Плавнение полевого шпата, реакции в расплаве

III – 1200–1250°
Взаимодействие полевого шпата с твердой фазой, оплавление зерен

IV – 1250 – 1400 °
перекристаллизация

V – выдержка,
диффузия, рост кристаллов
1350 – 1450 °



Влияние фазовых систем и структуры фарфора при обжиге трехкомпонентных составов

Компоненты	Температура обжига в °С			
	950—1050	1100—1200	1200—1350	1350—1450
Каолин ($N = 1,56$)	Криптокристаллическое вещество со слабым двупреломлением; продукты изменения каолинита	Криптокристаллическое вещество, содержащее зачаточный дисперсный муллит	Муллитизированное криптокристаллическое вещество; по контакту со стеклом содержит игловидный муллит	Муллитизированная масса (муллит, содержащийся в игловидной форме)
Полевой шпат ($N = 1,52$)	Неизменная структура полевого шпата с полисинтетическими двойниками	Слабое оплавление по краям зерен. Редкие зерна с полисинтетическими двойниками	Неоднородное полевошпатовое стекло, содержащее игловидный муллит	Развитая стеклофаза ($N 1,49—1,50$), пронизанная игловидным муллитом; часто наблюдается на границе округлых пор
Кварц ($N = 1,54$)	Угловатые зерна кварца без изменений	Малоизмененные угловатые зерна с тонкой каемкой метакристобалита ($N = 1,485$)	Заметное оплавление зерен, окруженных каемкой метакристобалита. Кремнеземполевошпатовое стекло ($N = 1,46$)	Оплавленные зерна кварца с каемкой метакристобалита. Кремнеземполевошпатовое стекло ($N = 1,462$)
Поры	Много открытых пор неправильной формы (18—170 мк)	Заметное уменьшение пористости (20—110 мк)	Отдельные замкнутые поры округлой формы (15—80 мк)	Преобладают замкнутые сферические поры (120—340 мк); часто просматриваются в полевошпатовом стекле)

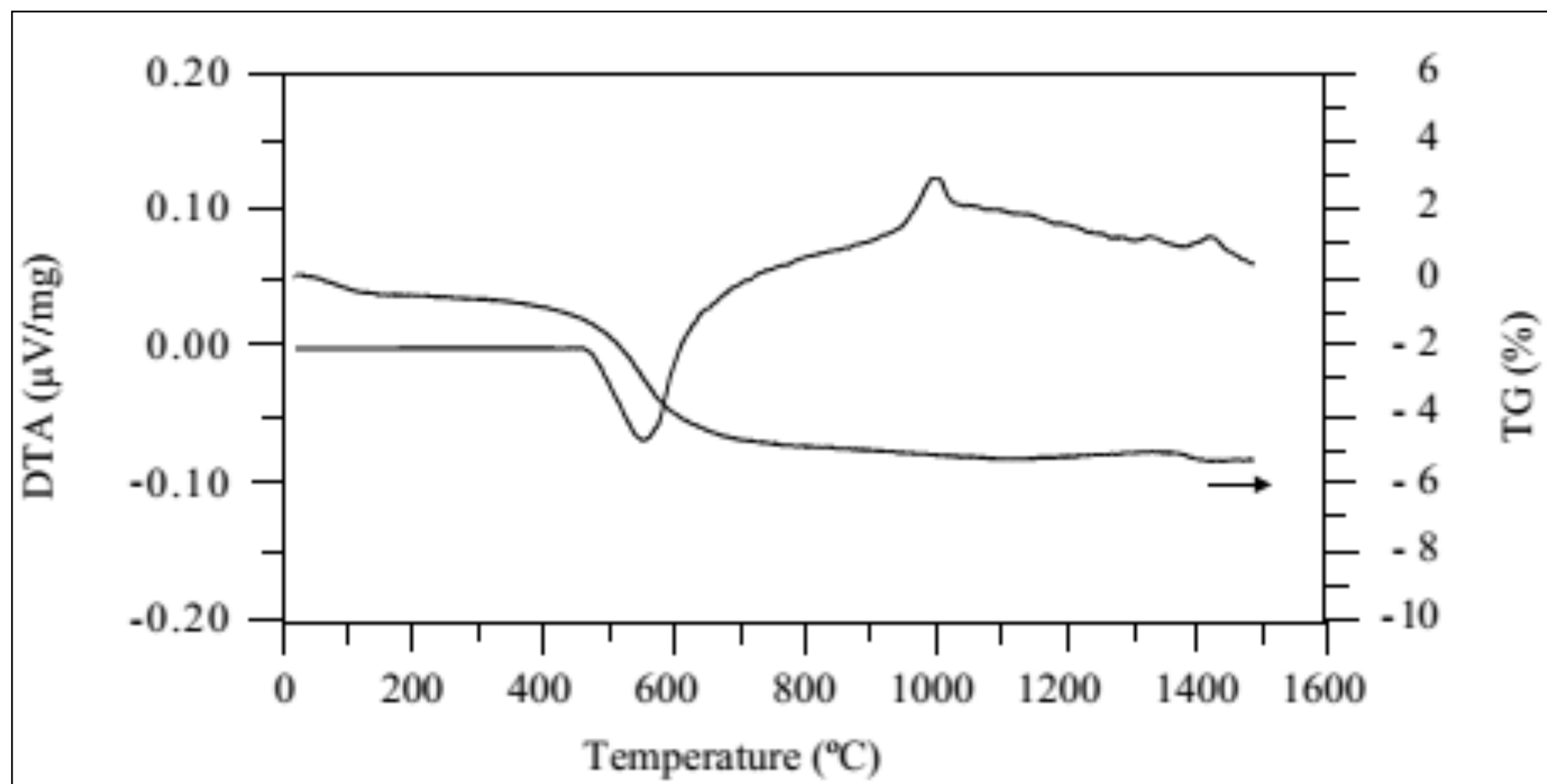
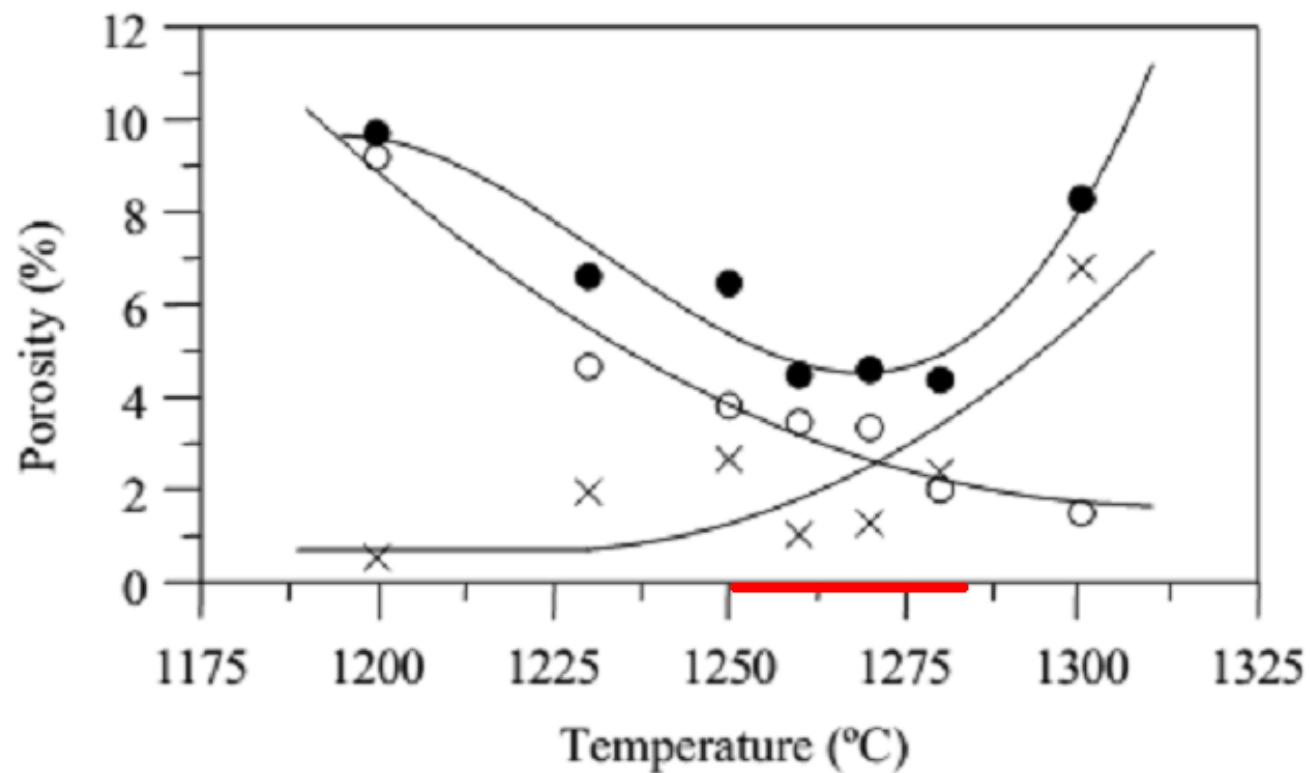


Figure 1. DTA/TG curves recorded on the powder of the porcelain stoneware composition.

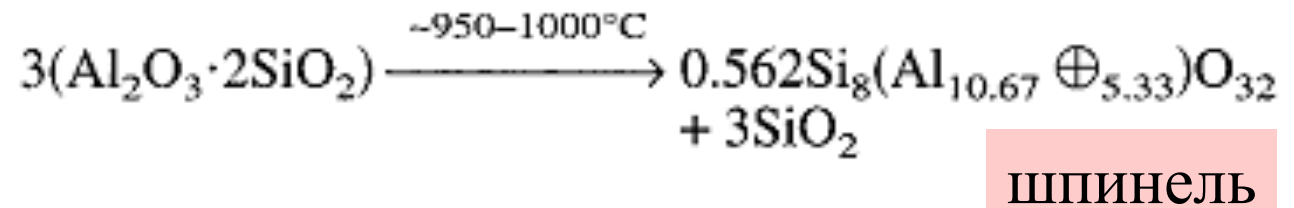
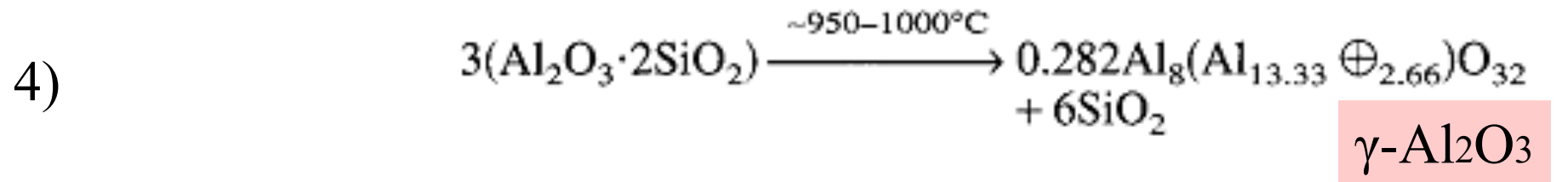


Open (○), close (X) and total (●) porosity of the porcelain stoneware samples as function of firing temperature.

1) Образование метакаолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\sim 550^\circ\text{C}} \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$

2) $\alpha\text{-SiO}_2 \rightarrow \beta\text{-SiO}_2$ 573°C

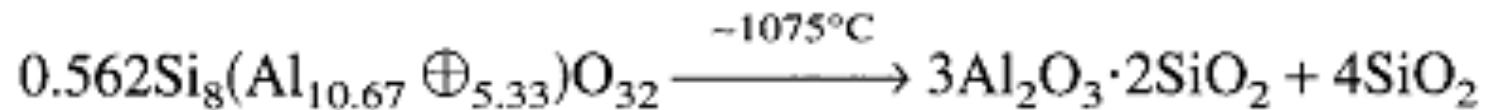
3) Ортоклаз $\rightarrow$ санидин, он может замещать К на Na, $700 - 1000^\circ\text{C}$



5) Превращение аморфного SiO_2 в кристобалит (1050°C) или в стекло

6) Плавление полевого шпата (эвтектика ортоклаз-кварц 990°C)

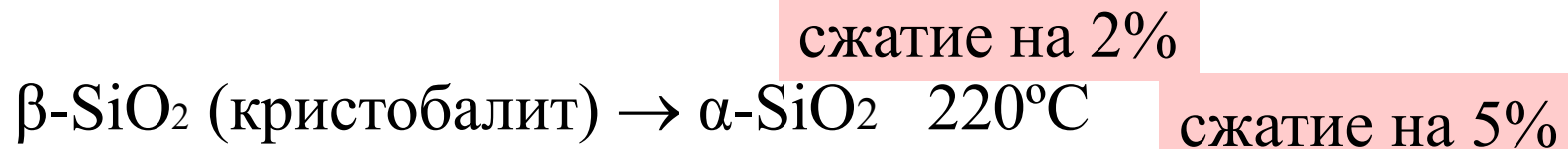
7) Образование первичного муллита из аморфного кремнезема и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и шпинели



8) Насыщение расплава кремнеземом 1200°C , кварц $\rightarrow$ кристобалит

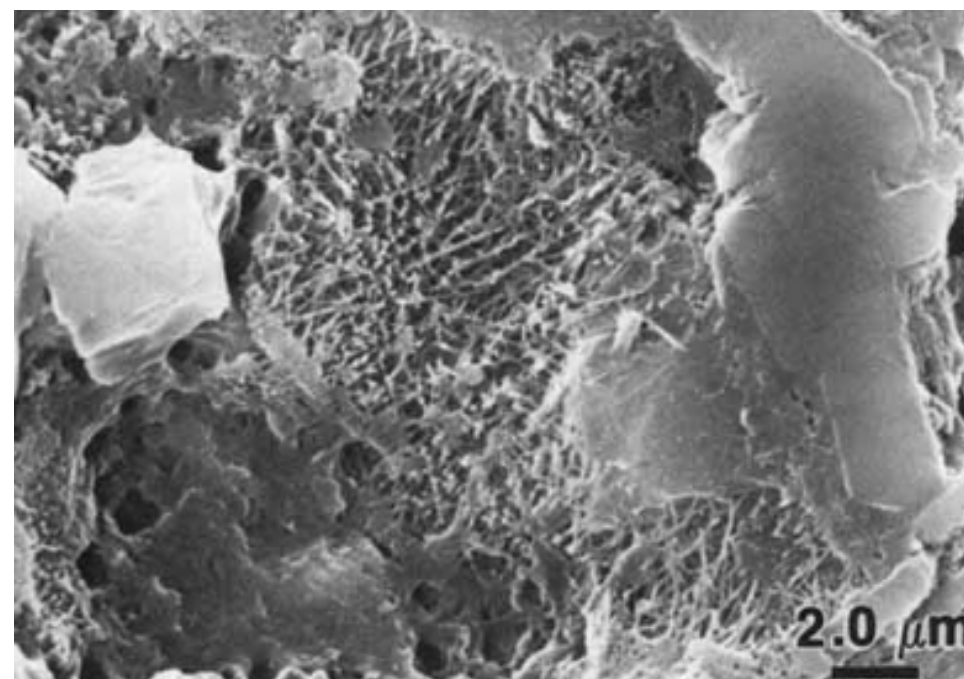
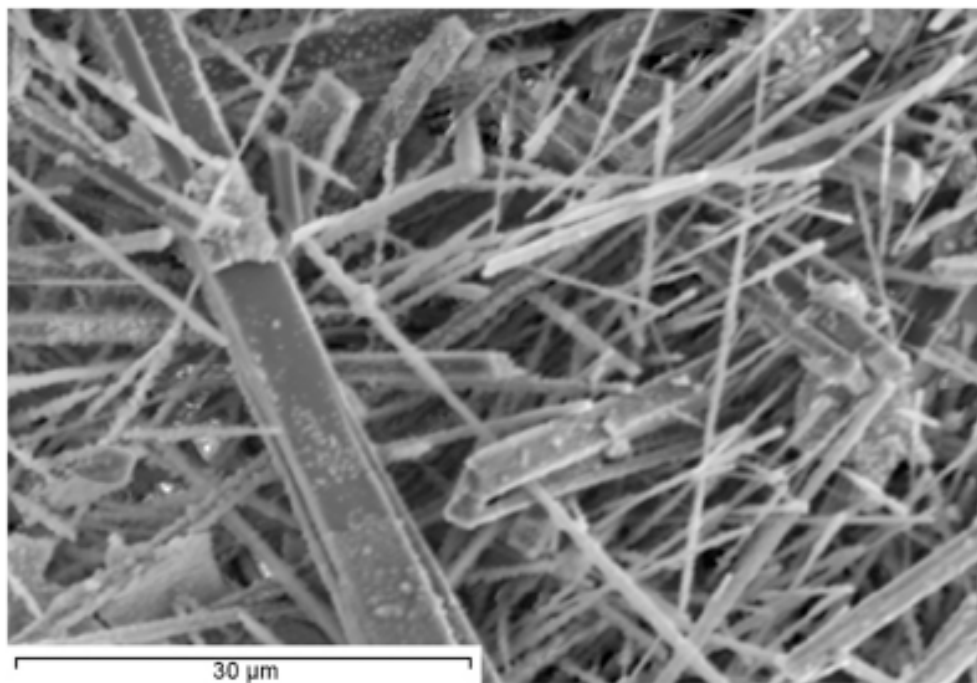
9) Рост призматических кристаллов муллита на оставшихся зернах шпата, $> 1200^\circ$

10) охлаждение, сжатие, переход $\beta\text{-SiO}_2$ (кварц) $\rightarrow \alpha\text{-SiO}_2$ 573°C





Вторичный муллит

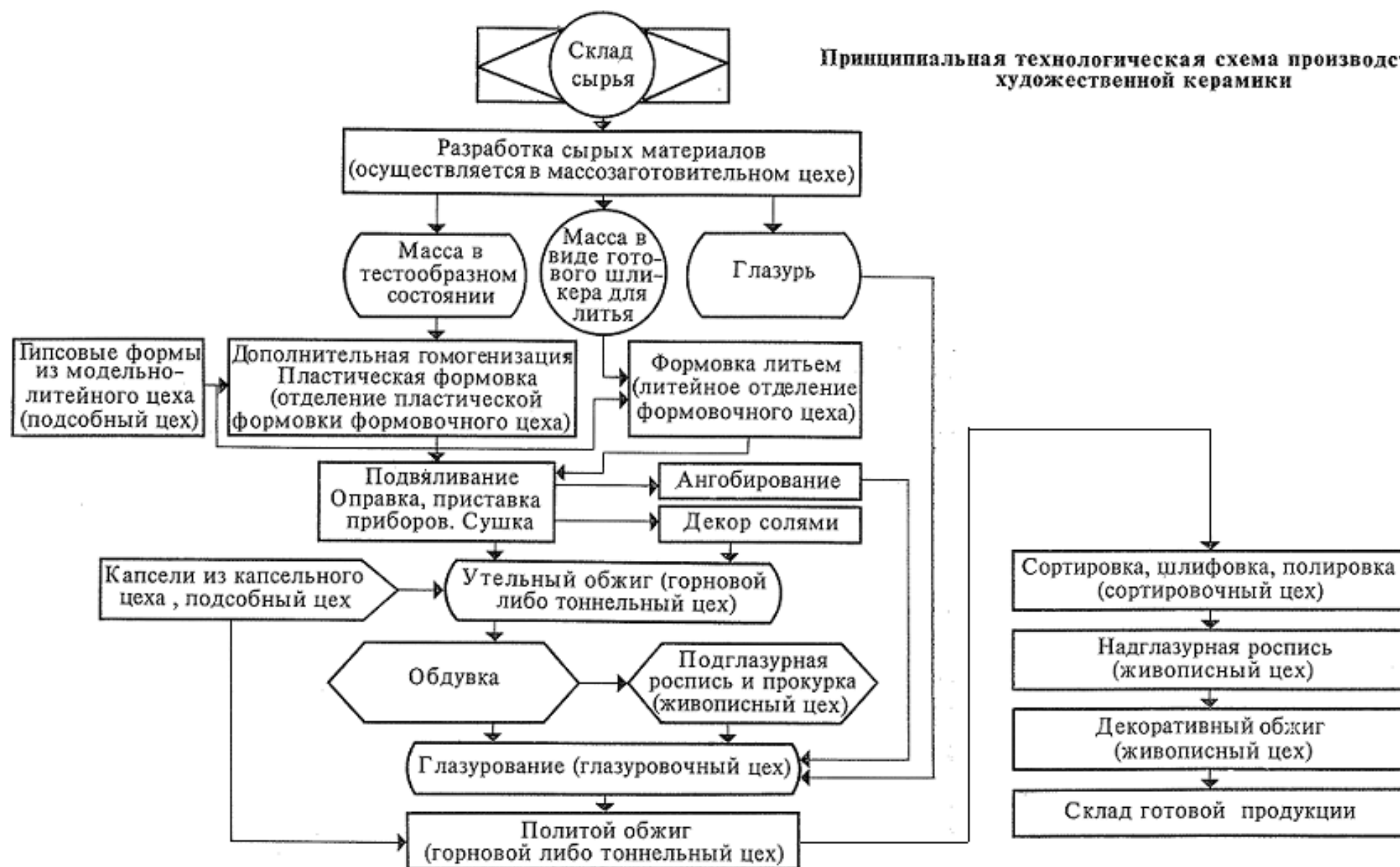


Дулевский фарфор

- Просянский каолин 35%
- Полевой шпат 18%
- Кварцевый песок 24%
- Дружковская глина 11%
- Череп политой 6%
- Череп утельный 6%



Принципиальная технологическая схема производства художественной керамики



- Вымораживание
- Зумпфование
- Грубое дробление
- Тонкое измельчение
- Приготовление глиняного теста
- Вакуумирование

Подготовка глинистых



Грубый помол
в «бегунах»



Тонкий мокрый
помол в мельнице



Разведение
глинистых
в мешалках



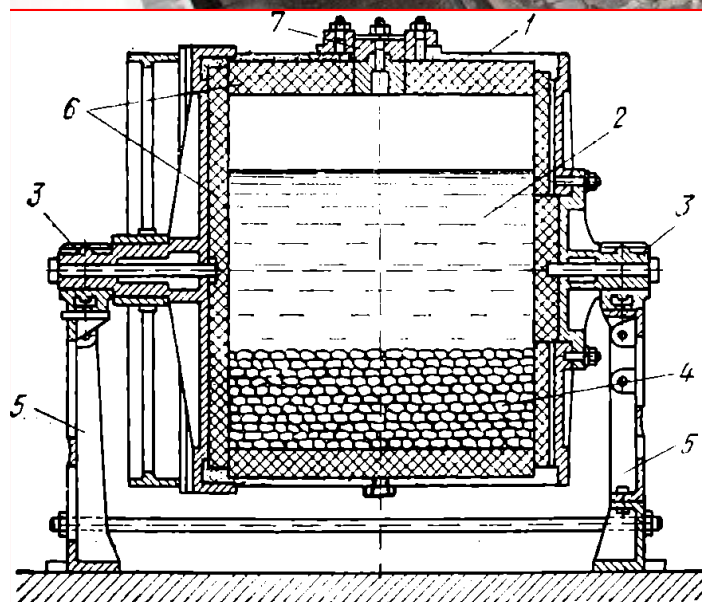
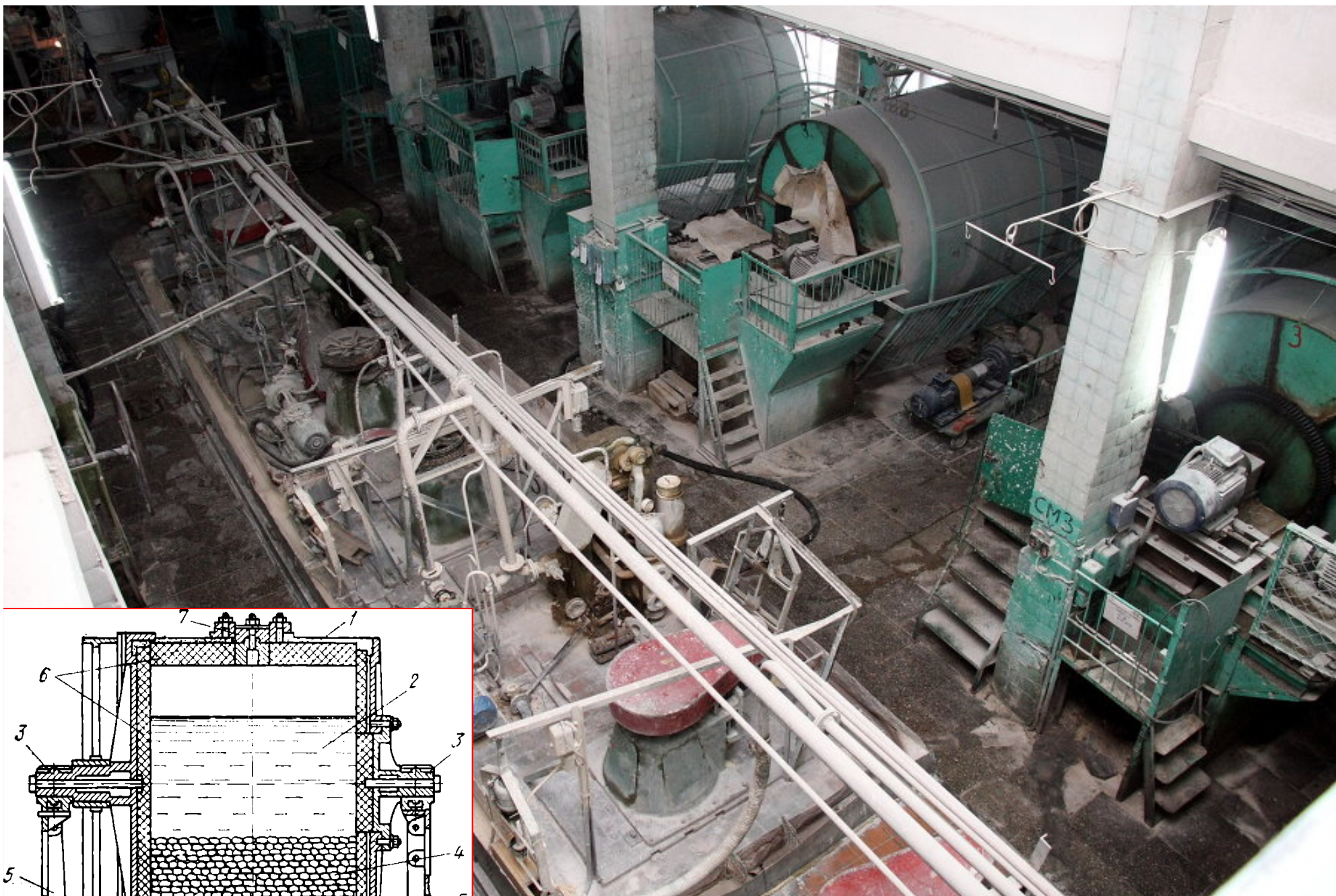
Обезвоживание
в фильтрпрессе

Сборная мешалка
для неочищенной
массы

Вибросит

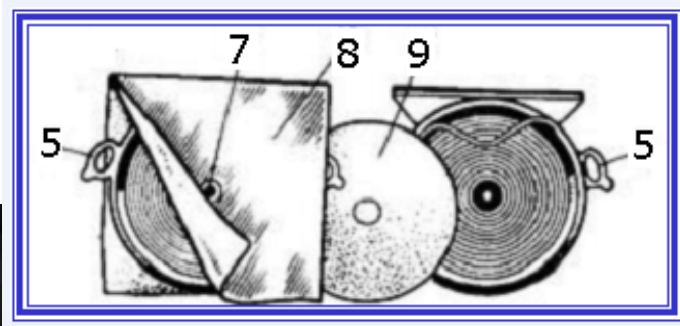
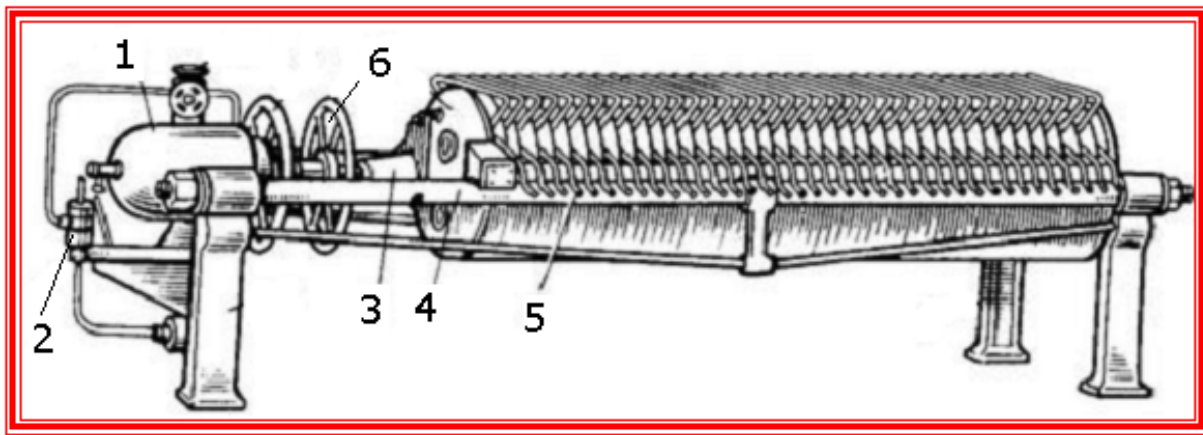


Сборный бассейн
для очищенной
массы



Массо-заготовительный цех





Исходный шликер

Вакуум-пресс



Мешалка
Добавление воды и
электролитов

Беспрессовой
способ

Тонкий помол сырья
+ электролиты +
вода

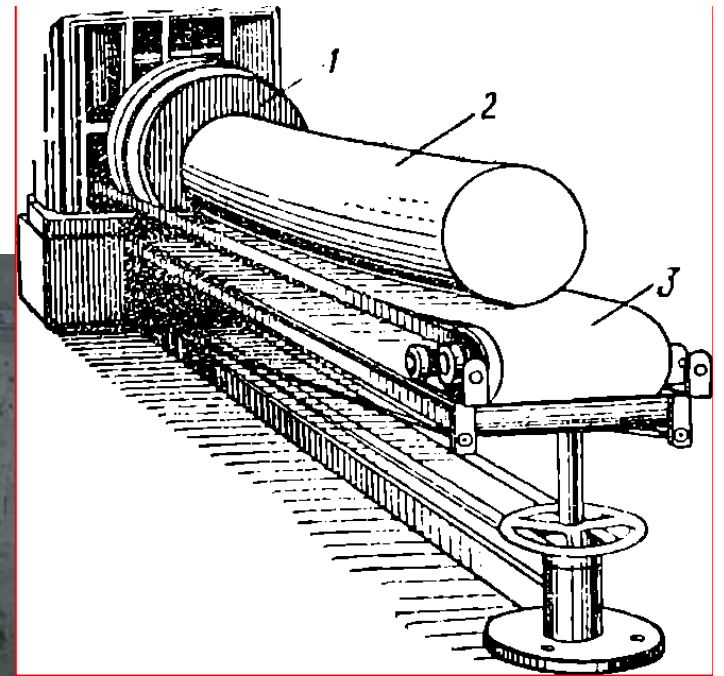
**ЛИТЕЙНЫЙ
ШЛИКЕР**

Прессовой способ



Вакуум-пресс

**МАССА ДЛЯ
ПЛАСТИЧЕСКОГО
ФОРМОВАНИЯ**







Шликерное литье

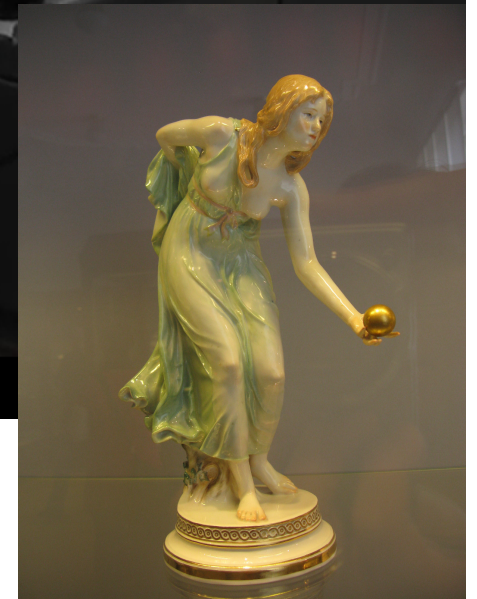






Afrikaner Auszubildender
des Ausbildungsberufes Induskeramiker
in der Lehrwerkstatt
Düsseldorf



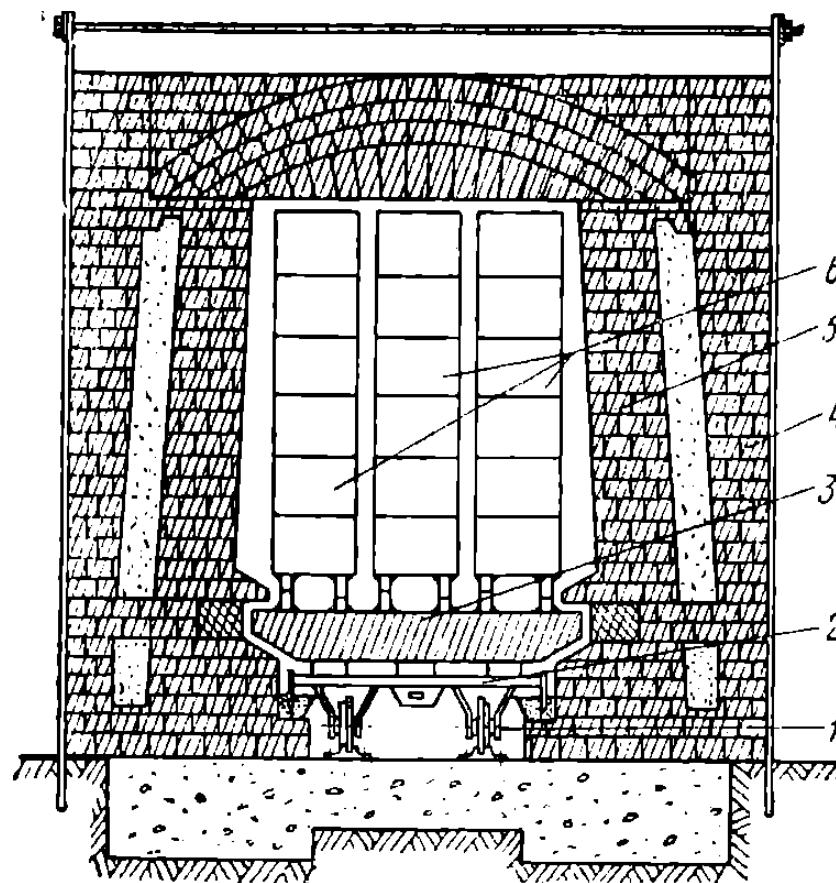
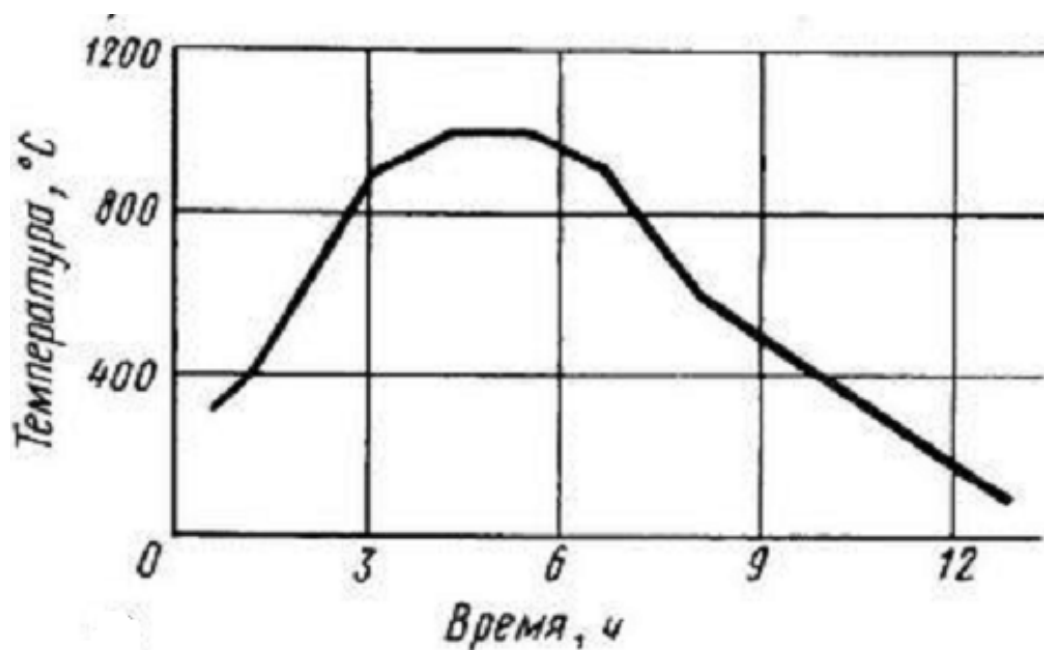




Обжиг в туннельной печи



Удельный обжиг
900 - 1000°C



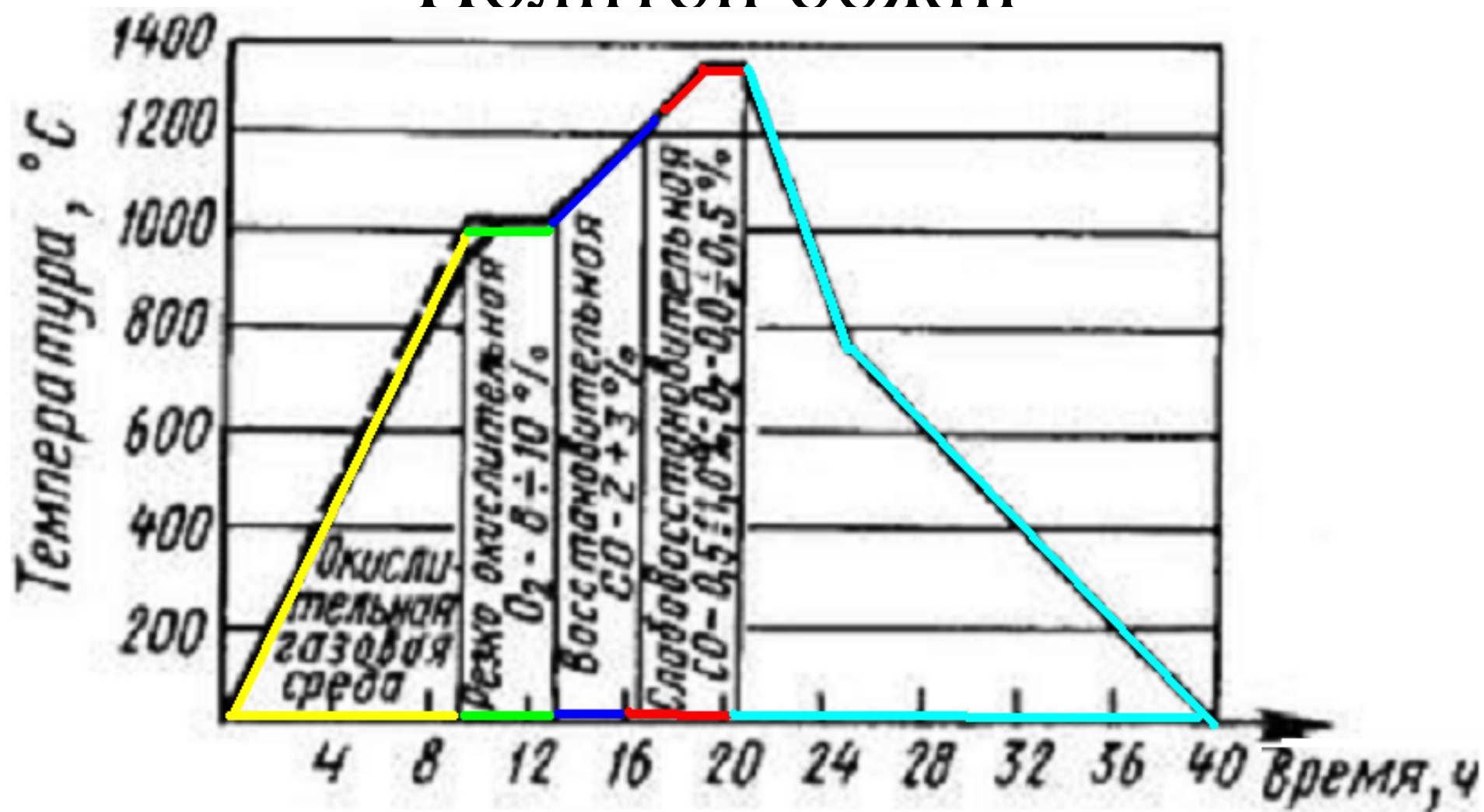








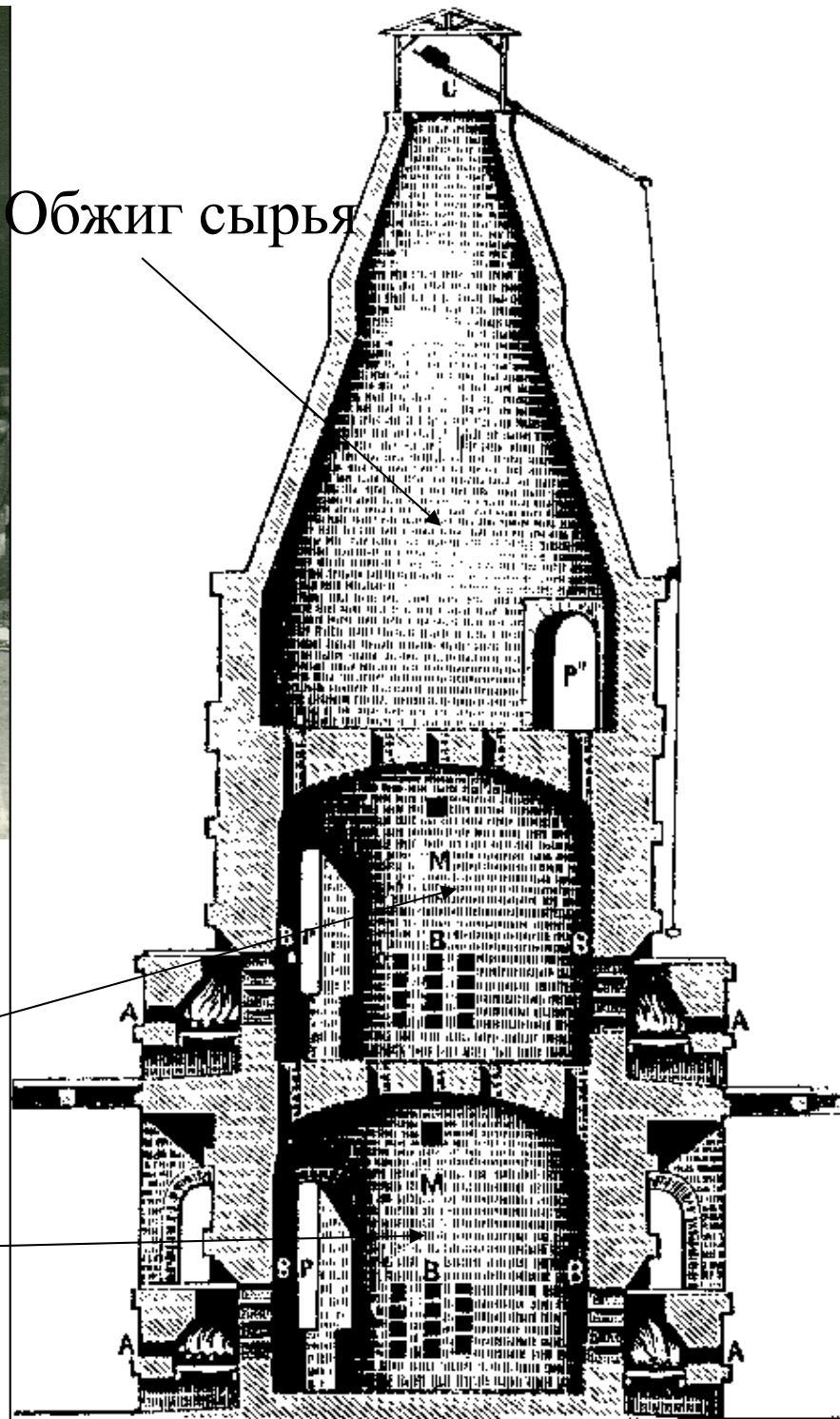
Политой обжиг







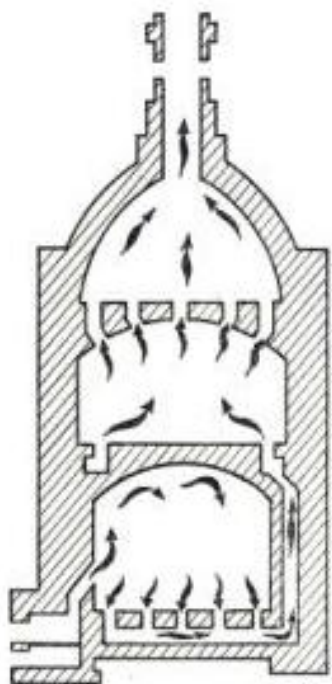
Обжиг сырья

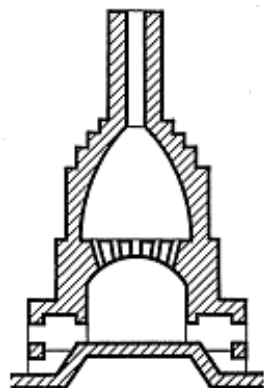
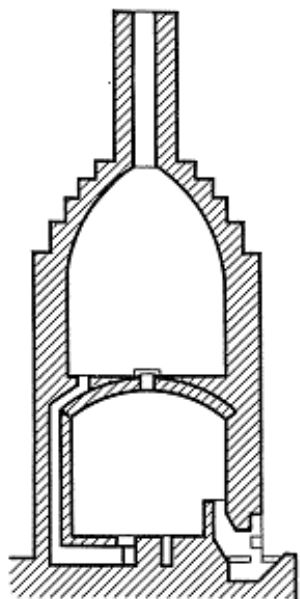


ИФЗ

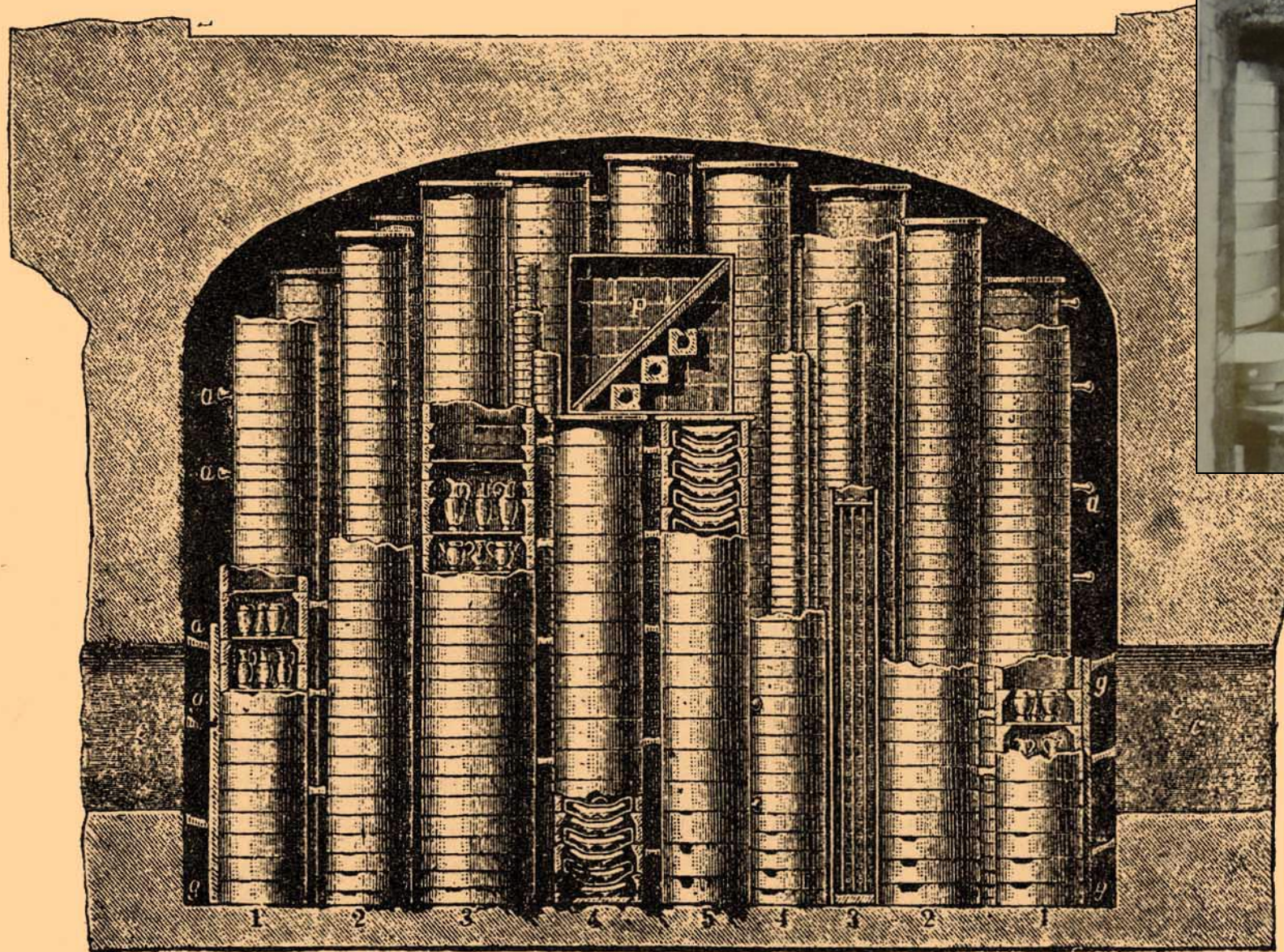
Удельный обжиг

Полиной обжиг



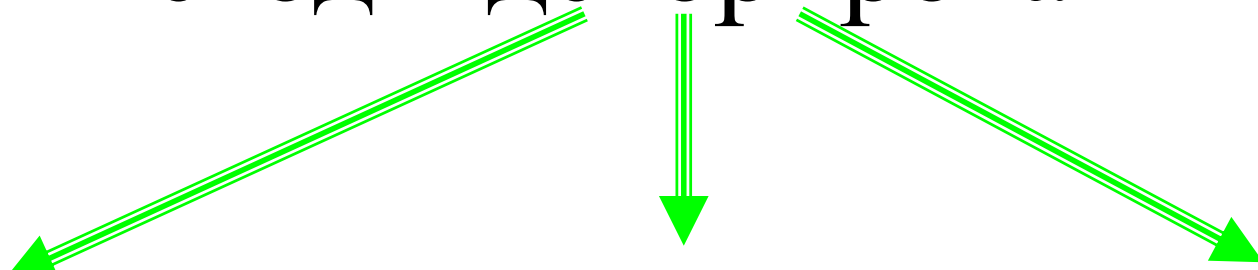






Фиг. 3. Фарфоровый горнъ съ капсулами, поставленными одинъ на другой въ штабеля (стопами). *P*—прямо-угольный капсель съ фарфоровымъ пластомъ. *C*—выходы пламени отъ топокъ, *a*, *y*—подпорки для капсулей.

Методы декорирования



```
graph TD; A[Методы декорирования] --> B[скульптурный]; A --> C[живописный]; A --> D[технологический];
```

скульптурный

Рельеф
Контррельеф
Ажур
Инкрустация
Тиснение

живописный

Роспись
Шелкография
Аэрография
Декалькомания
Пастилаж
Мраморизация
Печать
Штамп

технологический

Глазурование
Ангобирование
Лощение
Томление
Обвар

Краски

Краски

подглазурные

Наносят перед
утельным
обжигом или
сразу после него

Внутриглазурные
Большого огня

Огнестойкие,
Наносят поверх
глазури, при обжиге
тонут в ней

Надглазурные
муфельные

Наносят по глазури,
закрепляют муфельным
обжигом 720 – 870°C



Подглазурные краски

Краски-гели

Пигмент + добавки

Солевые краски

Растворы солей



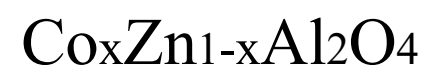
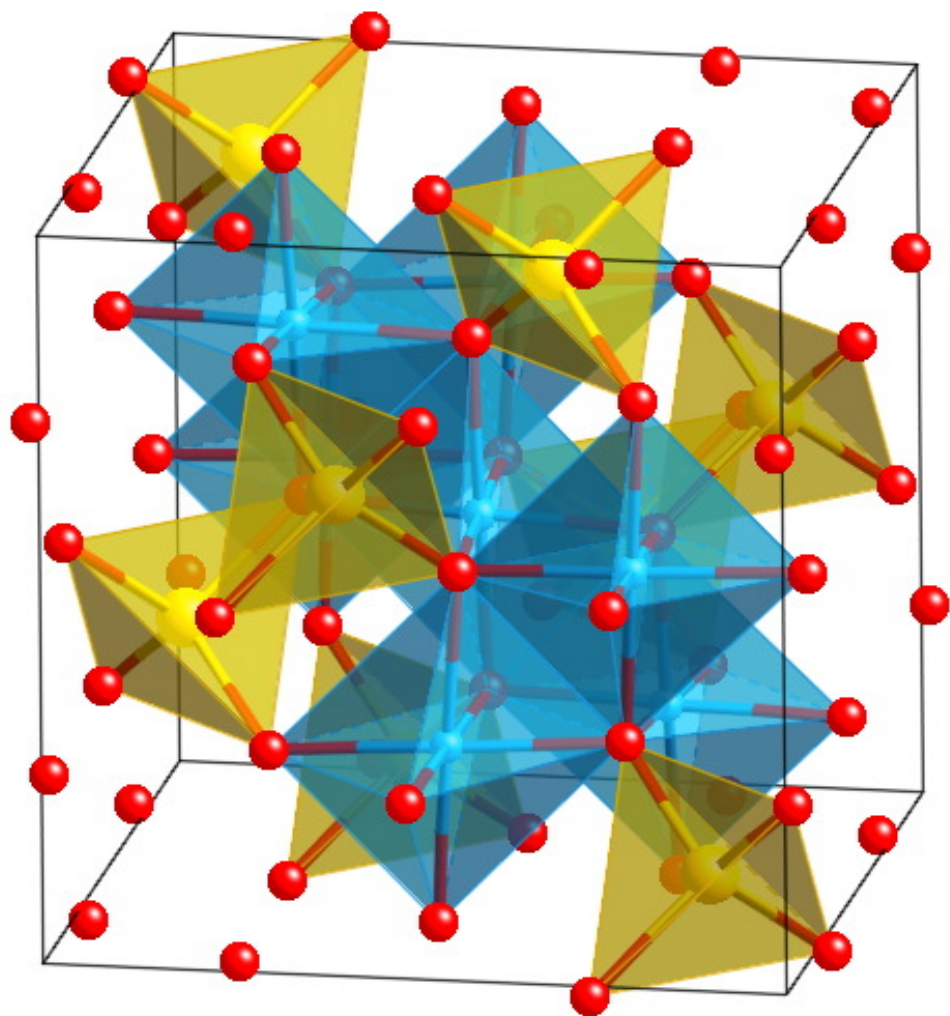
Краски-гели

Измельченный пигмент +
сахар + вода + глицерин

Мастики —
соли смоляных
кислот на
скипидарном
масле



- 1) Роспись по утилю
- 2) Роспись по сырому
- 3) Роспись по сырой эмали (майолика, фаянс)



ШПИНЕЛИДЫ





Роспись солями

Растворы солей кобальта,
никеля, марганца, урана,
хлорного золота (розовый) на
сахаре или декстрине +
акварель

Копенгагенский метод росписи



Роспись между слоями глазури



Краски большого огня (внутриглазурные)



Надглазурные краски

Флюс (фритта) + пигмент



- 1) Пигмент готовый или его получают спеканием
- 2) Получение флюса
- 3) Истирание флюса с пигментом – мокрый помол, сушка
- 4) Иногда сплавление флюса с пигментом, истирание



ФЛЮСЫ

Состав флюсов для надглазурных красок, (в весовых								
Составные части и температура сплавления шихты	Номера							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Сурик свинцовый . . .	34,40	33,17	75,47	—	60,00	—	67,37	—
Кварц	17,20	16,59	24,53	24,53	20,00	20,00	22,14	22,14
Каолин	11,55	11,14	—	—	—	—	—	—
Борная кислота . . .	36,85	35,55	—	—	—	—	—	—
Мышьяк	—	3,55	—	—	—	—	—	—
Свинцовый глет . . .	—	—	—	73,47	—	58,60	—	65,79
Бура кристаллическая	—	—	—	—	20,00	20,00	10,49	10,49
Температура сплавле- ния шихты (в градусах)	1200	1200	1200—1300	1110—1200	1150—1250			

**Технические условия на флюсы, выпускаемые Дулевским
красочным заводом**

Флюсы	Температура плавления го- тового флюса (в градусах)			Испытание флюсов
	Начало плавле- ния	Образо- вание капли	Полное растека- ние	
№ 1	530—565	620—650	750—785	Надглазурная краска, при- готовленная по рецепту: флюса № 1—8 весовых ча- стей, краски № 41—2 весо- вых части, краски № 18—2 весовых части и обожженная на фарфоровом изделии при температуре 760°, по цвету, тону и флюсности должна соответствовать об- разцу на палитре

Составные части и температура обжига	Бирюзовые пигменты	
	17	18
Оксид алюминия	72,73	71,12
• кобальта	18,18	23,10
• хрома	9,09	5,78
• цинка	—	—
Температура обжига (в градусах)	1300	
	1320	—

Серо-зеленый $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$, светло-зел $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$

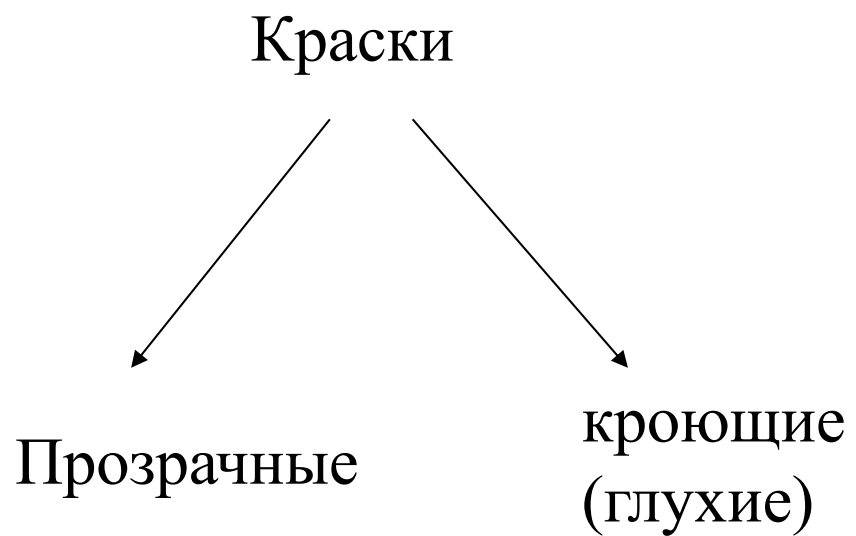
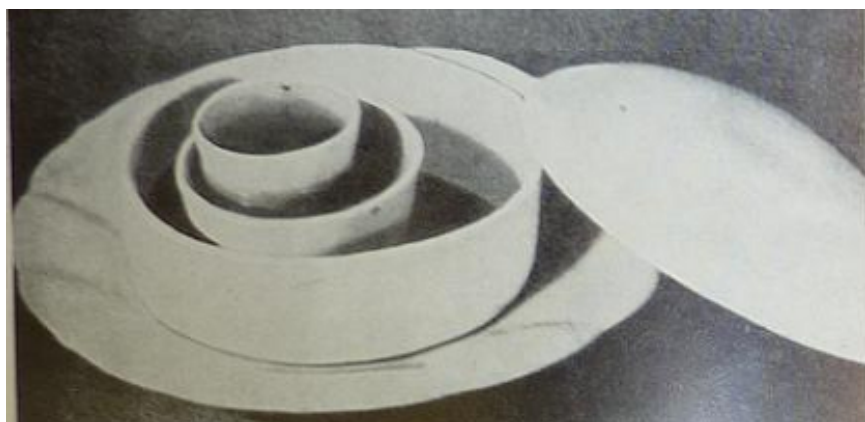
Желт $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ или UO_3 , CdS

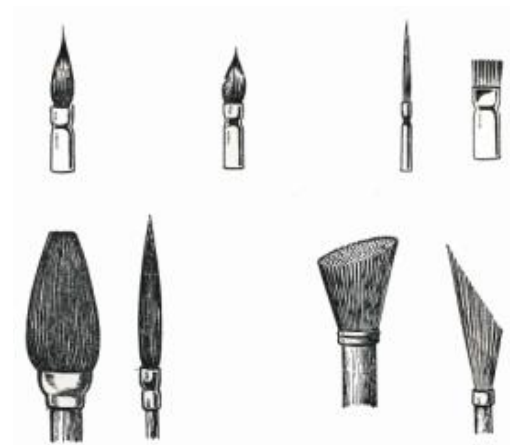
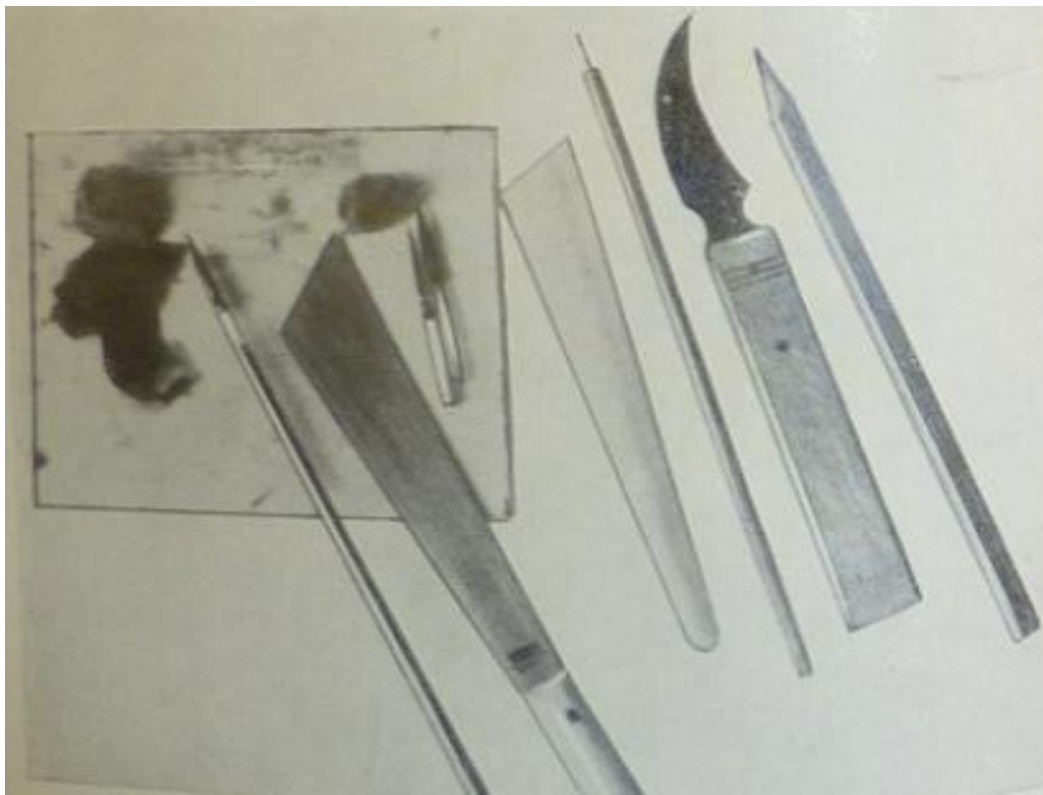
Светлая охра $\text{FeSO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{ZnSO}_4$

Кораллово-красный PbCrO_4

Розовый и фиолетовый — наночастицы Au , Ag

Нанесение краски







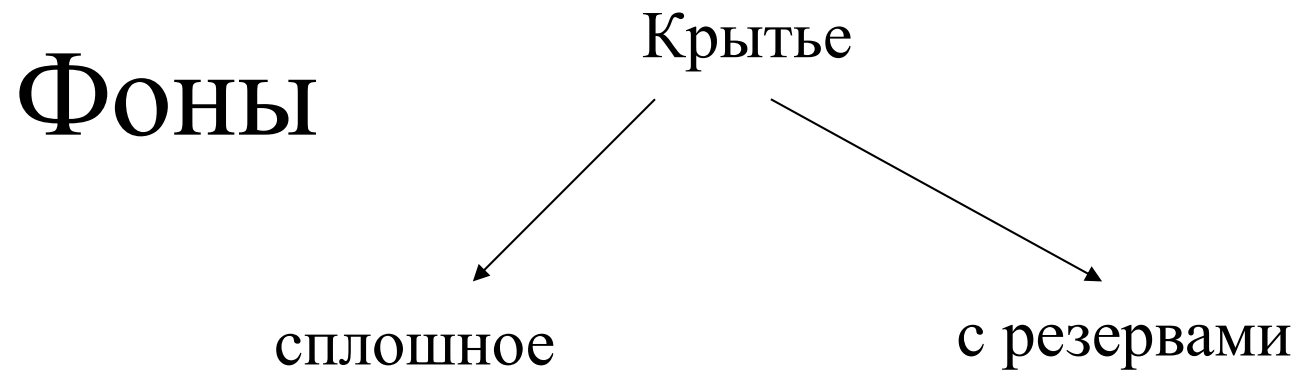
Наложение красок

Манерная роспись

Индианская живопись

Полихромная живопись



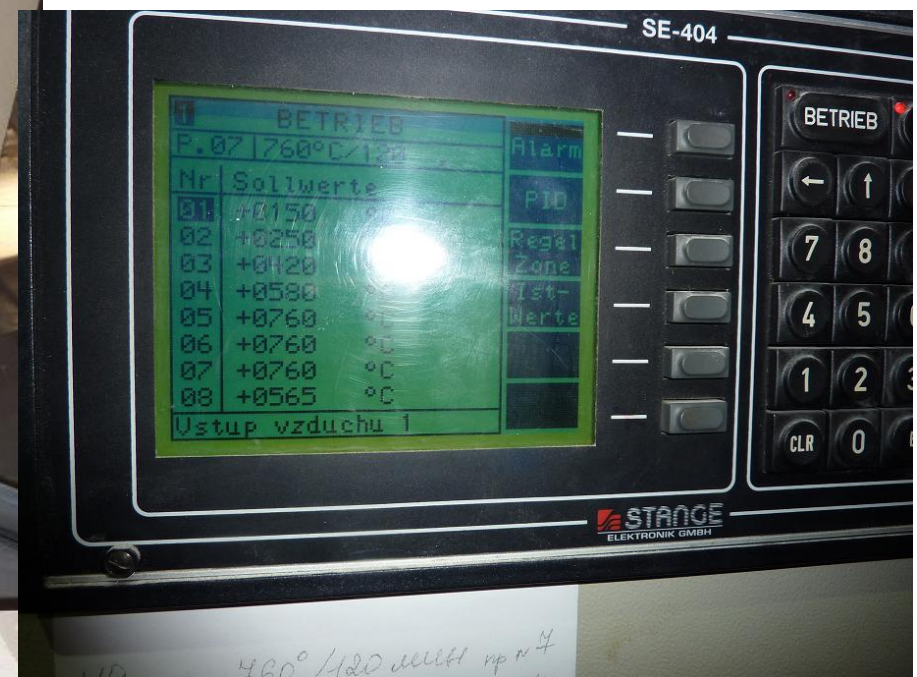


- Пудрование
- Набивание краски
- Наложение фона





Муфельный обжиг



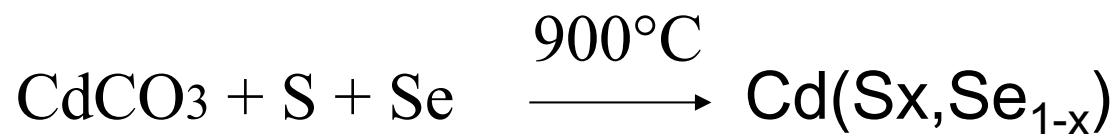
720 - 860°C

Схема обжига надглазурных красок

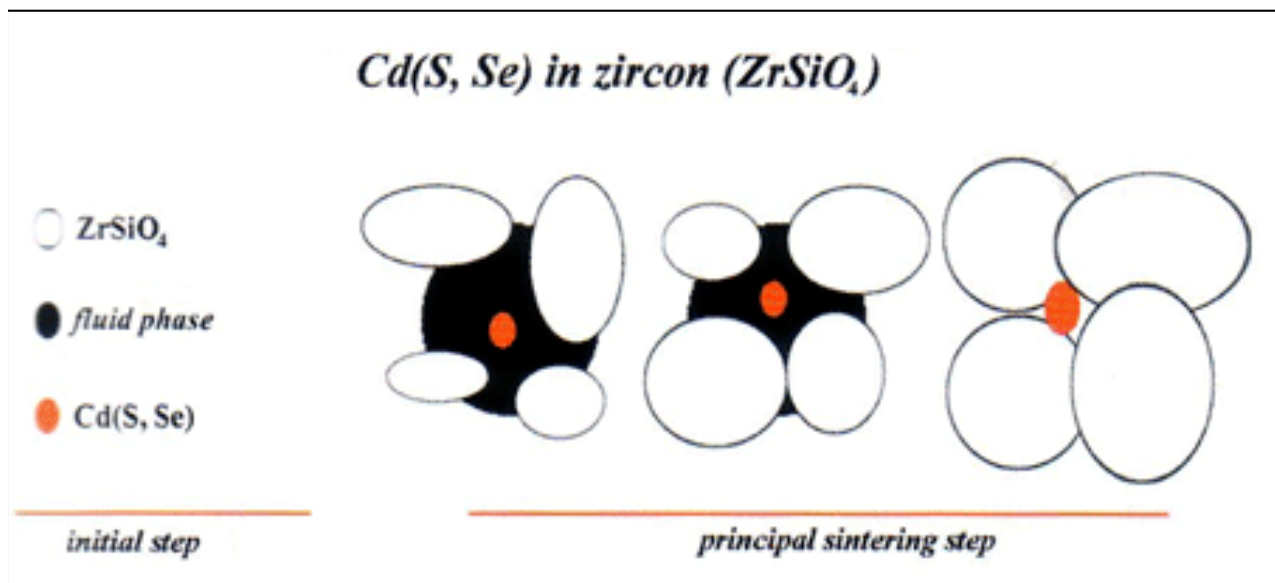


- Пурпура 820 - 840 °С
- Кобальт (синие) 820 °С
- Основные 800 - 810 °С
- Селено-кадмиевые 720 - 780 °С
- Глянцевое золото на 30 - 50 °С ниже обжига крытья

Селеновые краски



До обжига



После обжига

Люстровые краски



В. Яснецов



Золочение



Компоненты	Примеры				
	1	2	3	4	5
Резинат золота	21,69	21,78	22,91	24,04	24,16
Резинат родия	0,2	0,27	0,33	0,4	0,47
Резинат висмута	3,33	3,75	4,17	4,58	5,83
Резинат хрома	0,98	0,76	0,83	0,91	0,61
Борноизоамиловый эфир	5,23	5,0	4,54	4,09	3,64
Резинат титана	0,46	0,18	0,22	0,28	0,09
Канифоль	12,99	12,99	12,28	11,57	11,17
Органический растворитель	55,12	55,27	54,72	54,13	54,03
(в том числе: скипидар	16,23	16,20	15,72	15,21	15,18
хлороформ	26,20	26,22	25,37	24,51	23,90
нитробензол	12,69	12,85	13,63	14,41	14,95





Pâte sur pâte



Эмали

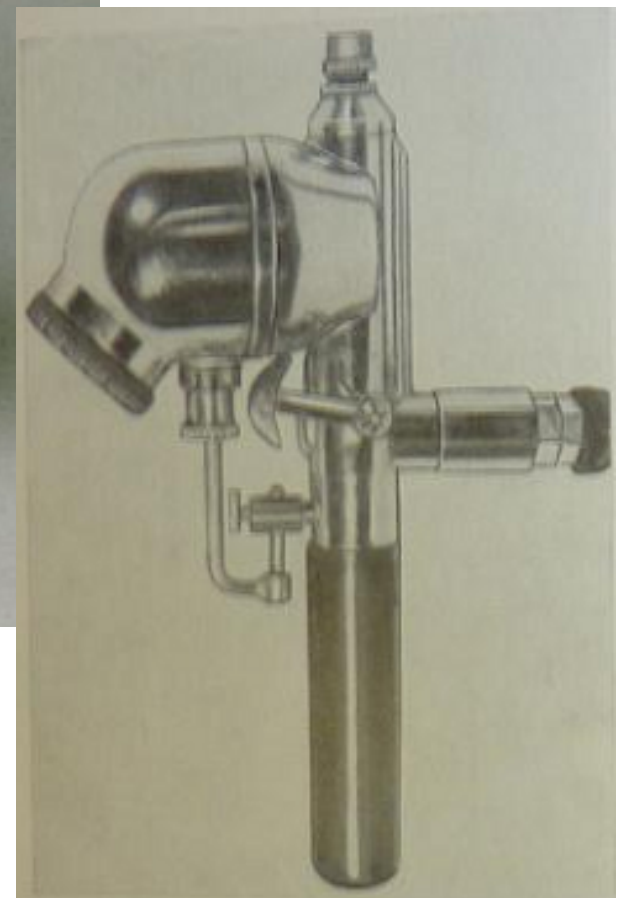


Механические способы декорирования

- штамп
- аэрография
- печать
- декалькомания
- шелкография
- фотокерамика



Аэрография





Печать



Декалькомания





Завод Кузнецова, Рига
Деколь с подрисовкой

Шелкография



Фотопечать и шелкография





Бисквит



Литофания



Мягкий фарфор

- Фритта: 22 ч KNO_3 , 7,2 ч NaCl , 3,6 ч Na_2CO_3 , 3,6 ч $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, 3,6 ч CaSO_4 , 60 ч SiO_2
- Прокаливание фритты, перемол, промывание горячей водой
- Составление фарфоровой массы из 75 ч фритты, 17 ч CaCO_3 и 8 ч известкового мергеля
- Масса малопластичная, для пластичности добавки мыла, клея
- Отливка в формы, точение с толстым черепком
- Обжиг с подпорками или в песке, после обжига не поглощает воду
- Наложение густой глазури
- Обжиг при низкой температуре

Костяной фарфор

- Каолин (25%), корнваллийский камень (заменяют шпатом, 25%), костяная зола (50%)
- Первый обжиг 1260°C
- глазурь в основе та же, что на мягком фарфоре, но содержит, кроме окиси свинца, некоторое количество буры для лучшего соединения с черепком
- открыт в Англии в 1748 году в Бау Томасом Фраем
- занимает промежуточное положение между твердым в МЯГКИМ

Стекло + анортит + $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$