

**ТРАДИЦИОННАТА ЯПОНСКАТА ЕСТЕТИКА В
СЪВРЕМЕННАТА КЕРАМИКА:
ДЕКОРАТИВНИ РАЗКЪСАНИ КЕРАМИЧНИ ГЛАЗУРИ,
БАЗИРАНИ НА ЦИРКОНИЕВ СИЛИКАТ С ТЕМПЕРАТУРА НА
ИЗПИЧАНЕ 980°C – 1050°C**

д-р инж. Васил Харизанов, НХА – София

The research article concerns the creation of decorative ceramic glazes with a specific surface vision and firing temperature range between 980°C – 1050°C. The glazes which are subject of this study have a specific texture, characterized by the assembling of the glaze into segments of different shapes and sizes, resulting in stripping of the lower layer (ceramic body or engobe). The purpose of the study is: (1) To create fragmented glazes using micronized zirconium silicate, which can be applied in the temperature range 980°C - 1050°C, suitable for red baked ceramics and chalk faience; The glazes thus created should have a clear texture and the ability to be tinted in different colors. This is a topic of present interest, as there are no glazes for ceramics with a similar structure developed on the basis of zirconium silicate for red baked ceramics and chalk faience so far. The emphasis is put entirely on decorative glazes, which are a combination of technical parameters and artistic techniques, the totality of which influences their specific look.

Keywords: decorative ceramic glazes, crackle glazes, lichen glazes, variety of raw materials, technological process, glaze production technology, Vassil Harizanov

Настоящият изследователски материал засяга създаването на декоративни керамични глазури със специфична повърхностна визия и температури на изпичане в интервала 980°C – 1050°C. Глазурите, които са обект на това изследване, имат ясно изразена текстура, характеризираща се със събиране на глазурата в сегменти с различна форма и големина, при което се получава оголване на долния слой (череп или ангоба).

Целта на изследването е: (1) Да се създадат разкъсани глазури чрез използване на микроизиран циркониев силикат, които могат да се използват в температурния диапазон 980°C – 1050°C, подходящи за червено изпичаща се керамика и креден фаянс; (2) Така създадените глазури да притежават ясно изразена текстура и възможност за оцветяване в различни цветове.

Това е една актуална тема, тъй като глазури за керамика с подобна структура, разработени на база циркониев силикат, за червено изпичаща се керамика и кретен фаянс до момента няма. Акцентът е поставен изцяло върху декоративните глазури, които представляват комбинацията от технически параметри и художествени похвати, чиято съвкупност влияе върху специфичната им визия.

Същност на керамичната глазура (1)

С термина „глазура” в керамичната практика е прието да се означава застъкленият неорганичен слой върху изделиято. Той се образува вследствие от нанасянето на смес със специфичен състав и свойства, която в процеса на термично третиране се стапя и образува силикатно стъкло. Глазурите се отличават от промишлените стъкла не само по своя състав, но и по това, че са винаги в система с керамичната основа. Керамичните глазури са многокомпонентни силикатни стъкла. При което не само отделният компонент влияе върху глазурата при формиране на стъкловидното ѝ състояние, но и самата тя определя свойствата на отделния компонент. Този факт е в основата на многообразието на керамичните глазури. Поради това ние можем не просто да я използваме, но целенасочено да променяме определени нейни свойства (както в стопено, така и в твърдо състояние) с цел засилване на естетическата ѝ визия, а в редица случаи и за постигане на уникалност.

Естетическият аспект на възникване на разкъсаните глазури

Този тип глазури се явяват естествено продължение на някои традиционни японски естетически категории, на които са подвластни художествените критерии на японската керамика – т.нар. философски тандем *уаби-саби* (侘寂), с който се описва най-общо красотата, която е несъвършена, непостоянна и непълна (2).

Андрю Хунипер (3) отбелязва: „Ако един предмет или израз може да породи в нас усещане за спокойна меланхолия и духовен копнеж, тогава този обект може да се нарече *уаби-саби*. За Ричард Пауъл (4) „*уаби-саби* подхранва всичко, което е автентично, като признава три прости реалности: „нищо не трае вечно, нищо не е завършено и нищо не е перфектно”.

С естетическата категория *уаби* преди всичко се обозначава красотата на провинциалната простота, на грубото, на пръв поглед недодяланото, асиметричното и нерафинираното като визия и може да се прилага както за естествени, така и за човешки обекти със занижена елегантност. Тя се отнася и за особености и аномалии, произтичащи от процеса на изграждане, които придават неповторимост и оригиналност на обекта. *Саби* олицетворява идеята за нещо, което носи отпечатъка

на отминалото време, красотата и спокойствието, които идват с възрастта, когато животът на обекта и неговата непреходност се доказват в неговата патина и износване.

С други думи докато *уаби* се отнася до красотата, открита в асиметрични и неуравновесени предмети, *саби* описва красотата на стареенето и непреходността през вековете. Въпреки че тези естетически категории могат да бъдат оценени в различни аспекти на живота, малко неща улавят същността на *уаби-саби* по-добре от японската керамика, където най-ценните предмети са напукани, патинирани или дори счупени и поправени. Класически пример за *уаби-саби* е напр. изкуството *кинцуги*, при което счупената керамика се поправя с колоидно злато, така че да се подчертае нарочно красотата на повреденото (5).

Добра илюстрация на тези два естетически термина представляват използваните керамични предмети за японската чаена церемония. Те са непретенциозно изглеждащи, с форми, които не са съвсем симетрични, и цветове или текстури, които подчертават нерафинираната визия.



а



б

Фиг.1 (а) чаша за чай, направена от Сохей Мацуно, стил *Хаги* яки (6);
(б) Аракава Тойодзо чаена чаша с покритие от *шино* глазура (7).

Физическа същност на разкъсаните глазури

1. Този тип глазури притежават високо повърхностно напрежение. Благодарение на него в процеса на стапяне те имат склонност да се разкъсат на сектори, които да се съберат повече или по-малко.
2. Получената текстура (като дебелина на формираните участъци и отстояния между тях) е във функция и от дебелината на нанасяне. При това се получава визуално

оголване на местата, от които глазурата се е отдръпнала. Реално оголените сектори са също с глазурен филм, но той е толкова тънък, че остава почти незабележим.

3. Оцветяването на тези декоративни глазури може да се извърши както с йонни оцветители, така и със синтетични, но и в двата случая цветът на събрания сектор ще се различава от цвета на мрежата от пукнатини.

4. Завишената стойност на повърхностно напрежение се постига най-често посредством въвеждането на Al_2O_3 , ZnO , MgO и SnO_2 .

5. Важна особеност е, че за да има ясно изразена фрактализация, глазурата трябва да се напука още в процеса на сушене.

Примери за разкъсани – събрани глазури.

Нифелин сиенит	70
Магнезиев карбонат	25
ОМ-4	5



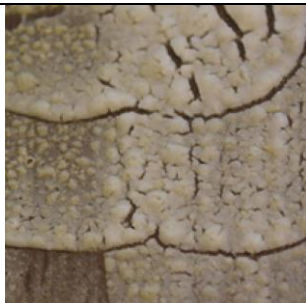
Температура на изпичане – 1222°C.

Много голяма част от този тип глазури се получават посредством използването на магнезиев карбонат. Той е изключително лек и фин. Освен това е леко разтворим и има тенденция да флокулира глазурата. При висока концентрация прави глазурата по-трудно топима, поради което формираните сектори запазват своята визия.

Вместо нифелин сиенит или фелдшпат могат да се използват нискотопими фрити или боратни съединения за постигане на по-ниски температури на стапяне на глазурата (9).

За засилване действието на магнезиевия карбонат, той може да се комбинира с Джърстли борат (Gerstley Borate) (10). При това се получава частично гелиране на глазурата и количеството вода се завишава допълнително и разкъсването е по-засилено.

Друг материал, който е възможно да се използва за постигане на релефна нацепена повърхност, е костната пепел. Тя притежава уникалната клетъчна структура и е хидрофобна. Комбинацията от тези два фактора води до флокулация и сгъстяване на суспензията и при нанасяне на дебел слой върху повърхността се разкъсва (11).

Костна пепел	77,3	
Натриев фелдшпат	8,6	
Криолит	13,7	
Бариев карбонат	0,4	
Mason Stain 6450*	6	

Температура на изпичане – 1240°C.

* Mason Stain 6450 – жълт пигмент на база Zr/Pr/Si

За по-ниски температури са предложени редица състави за получаване на събрани, разкъсани глазури. За увеличаване на повърхностното напрежение на глазурната стопилка се използва комбинация от цинков оксид, магнезиев оксид и алуминиев оксид. Важно е да се отбележи, че чрез увеличаване на Al_2O_3 се получават силно разкъсани, но не добре стопени глазури. Поради това авторите лимитират съдържанието му до 0,5 mol. (12)

Добавянето на калаен оксид също така спомага за получаването на разкъсани глазури като количеството му варира в доста широки граници от 15% до 50%.

Избор на повърхностно активен елемент за нискотопима глазура.

От направения анализ за влияние на компонентите върху повърхностното напрежение на стопения глазурен филм може да се заключи, че потенциално най-подходящи за получаване на този тип глазури са: MgO, Al_2O_3 и ZrO. Това са елементите, които най-силно увеличават повърхностното напрежение.

Магнезиевият карбонат е подходящ за високи температури, тъй като предизвиква т.нар. дефект „иглен бод“ при нискотопими глазури. Този дефект се дължи на факта, че материалът има много висока загуба при наляване (MgO – 43,09%; CO_2 – 37,64%; H_2O – 19,26%), което може да предизвика проблеми с повърхността на глазурата. Разлагането е етапно (13). През първият етап между 460°C и 515°C се освобождава молекула вода и се освобождава молекула въглероден диоксид. Вторият етап е в температурния диапазон от 515°C до 640°C. При него се освобождават още две молекули въглероден диоксид. По този начин е възможно една глазура – гостоприемник, да е вече флуидна преди магнезиевият карбонат да е завършил газоотделянето. Така че, ако използваме голям процент от магнезиев карбонат вероятността да се образува накипяла повърхност при 980°C е много голяма. Ето защо този материал е неподходящ за използване при ниски температури.

Алуминиевият оксид може да се въведе посредством $\text{Al}(\text{OH})_3$. Избягва се директното използване на алуминиев оксид, тъй като Al_2O_3 е кристално вещество с висока твърдост и поради това като търговски продукт изключително рядко се предлага с необходимата ни зърнометрия. Освен това притежава висока огнеупорност, поради което, ако се използва директно в глазурата, почти винаги ще съществува под формата на неразградени частици. Загубата от наляване на $\text{Al}(\text{OH})_3$ е приблизително 34%. Пълното разлагане е на 300°C , но настъпва около 220°C . Следователно алуминиевият оксид не представлява заплаха за създаване на мехурчета във вече топящите се глазури, но тъй като неговата насипна плътност е в пъти по-висока от тази на лекия магнезиев карбонат, когато отчитаме загубата му при наляване, ще установим, че концентрацията на Al_2O_3 в глазурната стопилка ще е значителна – недостатък, който от своя страна го прави неподходящ за използване при глазури с температура на топене под 1000°C .

Циркониевият силикат се въвежда в глазурите посредством търговски продукти предварително смляни на струйна мелница, тъй като циркониевият силикат е твърд (7,5 по скалата на Моос (14)). Като *Ultrox* и *Zircopax* той е изключително фин. Специфичната му площ е приблизително 9,8 - 12,8 m^2/g (съизмерима с тази на лекия магнезиев карбонат и значително по-висока от тази на алуминиевия хидроксид) (15). Също така не търпи термична дисоциация в етапа на стапяне на глазурата и следователно няма опасност от наляване, иглен бод или друг повърхностен дефект. Не по-малко важно е да се отбележи, че $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ (ZrSiO_4) е огнеупорен и колкото повече се добавя, толкова повече ще бъде засегната степента на топене на глазурата и вискозитета на стопилката. Той търпи частично разтваряне в глазурата и може да се разглежда като източник на SiO_2 . Следователно, ако са необходими големи количества циркониев силикат, може да се наложи да се регулира състава на глазурата, за да се намали количеството на SiO_2 или да се увеличат топелите.

Изводи от литературния обзор

1. Въпреки разнообразието на инициатори на разкъсването, съществуват някои общовалидни закономерности, определящи структурирането на глазурата, а именно:
 - Химията на глазурата трябва да бъде такава, че повърхностното наляване на стопилката да насърчава събирането. Това се постига чрез използване на елементи (MgO , ZnO , SnO_2 , Al_2O_3 и ZrO), значително увеличаващи повърхностното наляване на глазурата в стопено състояние.

– Използваните инициатори трябва да са с ниска насипна плътност, което води до значително увеличаване на количеството вода необходима за тяхното омокряне. Следователно, за да се получи по-ясно изразена структура, трябва да се избягват диспергатори и овлажняващи агенти.

2. Визията на глазурата зависи от дебелината на нанасяне и температурата на изпичане.

3. При нискотопими глазури теоретично най-подходящ инициатор на разкъсването се очаква да бъде циркониевият силикат.

4. От направеното проучване се установи, че до момента изследвания за поведението на циркониевия силикат в нискотопимите разкъсани глазури в достъпната периодична и патентна литература липсват.

Процедурата за приготвяне на глазурните образци

– Изходните суровини се претеглят на аналитична везна с точност 0.1 гр. Смесването и мокрото смилане на компонентите се извършва с планетарен тип мелнично съоръжение “Fritch Pulverisette” с ахатови кубели и ахатови мливни тела. Използваната среда е вода с твърдост 50 – 70 mg/l (2,8 – 4°Dh), стойности съответстващи на мека вода. Изпичането на пробните образци е проведено в лабораторна, камерна, електросъпротивителна пещ, при температури 987° и 1044° със скорост на нагряване 150°/час. (съответстващи на Orton пирометрични конуси Regular – SSB – 07 и Regular – SSB – 05) (16) и изотермична задръжка на максимална температура 30 мин.

– Глазурните проби са нанесени с мека, гъста четка. Нанасят се три слоя. Дебелината на глазурата е 1,3мм. ± 0,2.

– Керамичния череп е фаянсов с водопоглъщаемост 20–22%.

Определяне на необходимото количество и вид на базисните компоненти, за да се получи разкъсана глазура.

В тази част на изследването се определя:

а) количеството на инициатора на разкъсване в състава на глазурата.

б) зърнометрията на добавения циркониев силикат.

в) базисната рецептура на оловната глазура и температурата ѝ на изпичане.

Определяне количеството на добавения циркониев силикат

Циркониевият силикат се среща под различни търговски наименования, като разликата между тях е в средния размер на частиците (d_{50}). Тъй като той е

фактороопределящ, в таблицата по-долу ще определя най-подходящия. Разглеждам циркониев силикат с търговска марка Ultrox. (17)

	Ultrox	Ultrox 500W	Ultrox Extra	Ultrox 1000W	Ultrox 2000W
Размер (μm) d_{50} %	1,6 \pm 0,2	1,05–1,35	0,91–1,21	0,65 – 0,95	0,55 – 0,85

На тест са подложени следните три разновидности – Ultrox, Ultrox 500W и Ultrox 1000W. Изборът им се дължи на факта, че средният размер на частиците на Ultrox Extra и Ultrox 2000W значително се припокрива с най-близките им аналози. Като при това се отчита и факта, че частиците които са под 1 μm съответно при Ultrox са 30%; Ultrox 500W – 40%; Ultrox 1000W – 70% и при Ultrox 2000W – 80%. За базисен ще приема Ultrox 1000W и след уточняване на количеството му на въвеждане ще се направят тестове с останалите аналози.

С цел да се улесни разкъсването се използва нефритована оловна глазура. Това е продиктувано от следните съображения:

Оловните глазури са нискотопими и притежават нисък вискозитет. Това ще спомогне за въвеждането на по-голямо количество разкъсващ агент (с цел получаване на по-ясно изразена текстура).

Също така поради ниския вискозитет и широк температурен интервал на изпичане на глазурата, ZrSiO_4 ще се разтвори частично в нея. При това ще понижи коефициента ѝ на термично разширение (КТР), тъй като циркониевият силикат има КТР $42 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$. Това ще направи крайната глазура с КТР подходяща за червена керамика и кретен фаянс. От друга страна, разтваряйки се в глазурната стопилка, ZrSiO_4 няма да я замътни в такава висока степен, както ако остане изцяло фино диспергиран в нея. Следователно цветовете които ще се получат няма да са толкова пастелни. (18)

Ниско повърхностно напрежение на PbO е свойството, което допринася оловните глазури да придават заобленост на получените сегменти от напукването. То е свързано и с ниско междуфазово напрежение, което е отговорно за доброто омокряне и прилепване на глазурата към тялото.

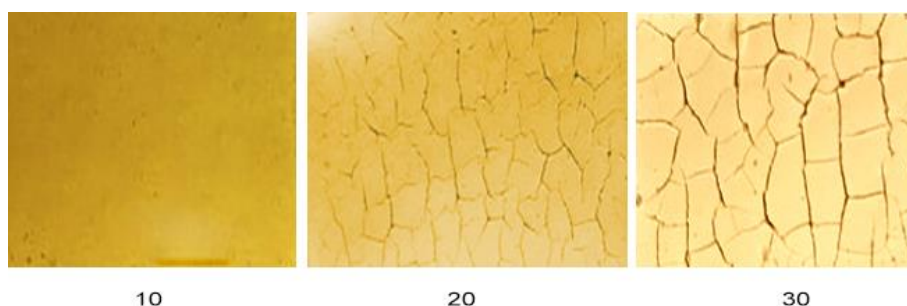
В оловните глазури много добре се проявява йонното оцветяване, а освен това единствено при тях може да се постигне червено оцветяване посредством хромов оксид.

В тази част на експерименталната процедура се използва базизна глазура със следния състав и температура на изпичане 900°C (19):

Оловен оксид	– 64,3	Калциев карбонат	– 3,6
Калиев фелдшпат	– 19,9	Каолин	– 6,5
Силициев диоксид	– 5,6		

Към тази глазура се добавя $ZrSiO_4$ съответно – 10т.ч (тегловни части), 20 т.ч и 30 т.ч. (свръх)

На фигура 2 са представени трите пробни образци преди изпичане



Фиг. 2 Базисната глазура, дотирана с $ZrSiO_4$, съответно 10 т.ч, 20 т.ч и 30 т.ч. преди изпичане.

Ясно се вижда че краклирането преди изпичане е във функция от добавения циркониев силикат. Тези три пробни образци бяха термично третирани (фиг. 3). Като пробите дотирани с 20т.ч. и съответно 30%т.ч., са изпечени на $1070^{\circ}C$. Тъй като на предварително зададената максимална температура от $1050^{\circ}C$ не се получи пълно стапяне.



Фиг. 3 Базисната глазура дотирана с $ZrSiO_4$ съответно 10 т.ч, 20 т.ч и 30 т.ч След изпичане. Глазурата дотирана с 10т.ч. е изпечена на $1020^{\circ}C$, другите две проби съответно на $1070^{\circ}C$.

Определяне зърнометрията на добавения циркониев силикат

В глазурите дотирани с 20% $ZrSiO_4$ се заменя Ultrox 1000W съответно с Ultrox 500W и Ultrox 2000W. Целта е да се установи дали по-финия $ZrSiO_4$ ще улесни процеса и дали по-едрия не е също подходящ за получаване на разкъсана структура. На фигура 4 са представени съответните проби изпечени на $1070^{\circ}C$



Фиг. 4 Базисната глазура, дотирана 20% съответно с Ultrox 500W, Ultrox 1000W и Ultrox 2000W, след изпичане на 1070°C.

От така направените проби се вижда, че при Ultrox 500W липсва разкъсване, а в пробите с Ultrox 1000W и Ultrox 2000W значителна разлика не се забелязва.

Можем да приемем, че $ZrSiO_4$ със среден размер на частиците 0,65 – 0,95 μm или по-малък е подходящ за получаване на глазури с разкъсана структура.

Определяне на базисната рецептура на оловната глазура

От евтектиките в тройната система $PbO-Al_2O_3-SiO_2$ е избран следният състав: $PbO-93,1\%$; $Al_2O_3-1,1\%$; $SiO_2-5,8\%$. (20). Към него се добавят 30 тегловни части $ZrSiO_4$. Al_2O_3 се въвежда посредством калциниран каолин, по този начин се елиминира влиянието на пластичността на каолина върху реологията и поведението на глазурата в сурово състояние. Използван Glomax™ LL на Imerys Kaolin с $d_{50}=1,5\mu m$.

	Na_2O	K_2O	TiO	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Загуби
Glomax™ LL	0,30	0,41	0,94	44,40	53,16	0,42	0,38

След преизчисляване и превръщайки тегловното отношение в масови проценти се получава:

Оловен оксид	–	71,6	$ZrSiO_4$	–	23
Силициев диоксид	–	3,44			
Калциниран каолин	–	1,9			

Тъй като част от циркониевият силикат се разтваря, като реално се превръща в донор на силициев диоксид, то количеството на силициевия диоксид може да се прехвърли към това на циркониевия силикат, при което окончателният състав на глазурата ще е следният: Оловен оксид – 71,6%; $ZrSiO_4$ – 26,4%; Калциниран каолин – 1,9

Резултатът след изпичане на 980 °C е представен по-долу.

Оловен оксид	72
Ultrox 1000W	26,4
Glomax™ LL	1,9



Температура на изпичане – 980°C.

Полученият резултат отговаря на предварително зададените критерии.

Изводи

От така проведените опити могат да бъдат направени следните изводи:

- Използването на циркониев силикат като инициатор на разкъсване в нискотопими оловни глазури е удачно.
- Количеството му на добавяне с цел получаване на разкъсана текстура е 30 т.ч. (добавени свръх) или повече.
- Можем да приемем, че $ZrSiO_4$ със среден размер на частиците 0,65 – 0,95 μm или по-малък е подходящ за структуриране на глазурата.
- За получаване на разкъсана глазура с температура на изпичане 980°C, най-подходящият състав е: оловен оксид – 71,6%; циркониев силикат – 26,4%; калциниран каолин – 1,9%.

Получаване на цветни разкъсани глазури

В този етап на планираните изследвания тестваме възможността за оцветяване на създадената глазура.

Рецептурите за получаване на цветни разкъсани глазури са уточнени на база литературни данни и серия предварително проведени експерименти за влиянието на различните хромофорни елементи върху цвета на силикатните стопилки.

Използваните съединения за въвеждането на хромофорните елементи са:

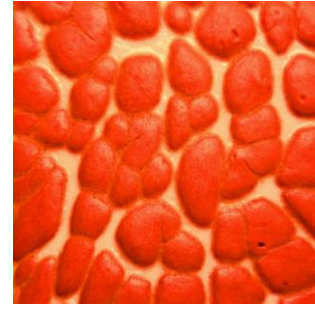
Хромов оксид	Cr_2O_3
Кобалтов оксид	Co_3O_4 ;
Железен оксид	Fe_2O_3 ;



4% Кобалтов оксид



5% Железен оксид



4% Хромов оксид

От така получените цветни проби можем да заключим, че глазурата може да се оцветява добре.

Заклучение

Беше създадена разкъсани глазури чрез използване на микронизиран циркониев силикат, с температура на изпичане 980°C. Това я прави подходяща за червено изпичаща се керамика и кретен фаянс;

Така създадената глазур притежава ясно изразена текстура и има възможност да се оцветява в наситени цветове.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Taylor J.R., Bull A.C., Ceramics Glaze Technology, Pergamon Press, p.1, 1986.
- 2 https://en.wikipedia.org/wiki/Wabi-sabi#cite_note-2
- 3 Juniper A., Wabi Sabi: The Japanese Art of Impermanence, Tuttle Publishing, 2003, ISBN 0-8048-3482-2.
- 4 Powell R. R., Wabi Sabi Simple. Adams Media, 2004. ISBN 1-59337-178-0.
- 5 <https://mymodernmet.com/wabi-sabi-japanese-ceramics/>
- 6 <https://hagiyakiya.com/en/item/works/hagi-maso-teat-0121.html>
- 7 <https://www.nihon-kogeikai.com/TEBIKI-E/1.html>
- 8 Britt J., The Complete Guide to Mid-Range Glazes: Glazing and Firing at Cones 4-7, Lark Crafts, p. 113, 2014. . ISBN 978-1-4547-0777-6.
- 9 Ceramic arts network (www.ceramicartsdaily.org), 5 Low-Fire Glaze Recipes from the Pros: Recipe Cards for Low Fire Pottery Glazes, Ceramic Publications Company, 2013.
- 10 <https://glazy.org/recipes/23816>
- 11 <https://glazy.org/recipes/4142>

- 12 Bachvarov S., Stefanov S., Glazuri za keramichni izdeliya, Tehnika, Sofiya, p. 235-237, 1985
- 13 Hollingbery L.A., Hull T.R., The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite –A review. Thermochemica Acta, 509 (12) . pp. 111, 2010, ISSN 00406031
- 14 [https://en.wikipedia.org/wiki/Zirconium\(IV\)_silicate](https://en.wikipedia.org/wiki/Zirconium(IV)_silicate)
- 15 https://digitalfire.com/4sight/material/zircopax_1724.html
- 16 <http://www.overglazes.com/PDF/Orton-Cone-Chart-C.pdf>
- 17 <http://www.gtrebol.com/en/trebol-usa.php>
- 18 https://digitalfire.com/4sight/material/ultrox_1665.html
- 19 Bachvarov S., Stefanov S., Glazuri za keramichni izdeliya, Tehnika, Sofiya, p. 114, 1985
- 20 Parmelee C., Ceramic Glaze, Third Edition, Cahners Books, p. 370, 1975.