

УДК 666.5

Неклюдова Татьяна Львовна
старший научный сотрудник
научно-исследовательского отдела
Nekludova Tatiana L.
e-mail: nektan25@yandex.ru

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Гжельский государственный университет»
Federal State Budget Educational Institution of Higher Education
“Gzhel State University”

Московская обл., Раменский р-н, пос. Электроизолятор, д. 67, Россия, 140155

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБЖИГА НА ЦВЕТОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЛАЗУРИ ДЛЯ ФАРФОРА

INFLUENCE OF ROASTING ON COLOR CHARACTERISTICS OF THE GLAZE FOR PORCELAIN

Аннотация: в работе исследуется влияние глазурного покрытия на значение показателя белизны и цветовой оттенок фарфора. Зеленоватая окраска, оцениваемая координатой (-а), возникает из-за образования в глазури в процессе обжига под воздействием восстановительной среды Fe(II)-соединений, и она становится интенсивней при повышении содержания красящих соединений железа в составе глазури, росте температуры обжига и усилении восстановительной среды.

Ключевые слова: фарфор; глазури; соединения железа; температура обжига.

Abstract: The paper studies the effect of glaze coating on the value of the index of whiteness and color tint of porcelain. Greenish color, estimated by the coordinator (- a), occurs due to the formation in the glaze during firing under the influence of the reducing medium Fe (II)-compounds, and it becomes more intense with an increase in the content of iron coloring compounds in the glaze, an increase in the firing temperature and an increase in the reducing medium.

Keywords: porcelain; glazes; iron compounds; firing temperature.

Свойства изделий из фарфора, в том числе и эстетические, обусловлены составом и структурой как фарфорового материала, так и глазурного покрытия, за исключением бисквитного фарфора. Одним из ценных свойств фарфора является белизна. Для того, чтобы получить твердый фарфор с высокими показателями белизны, прежде всего необходимо использовать чистые сырьевые материалы, содержащие не более 0,1 % оксида титана и не более 0,5-0,6 % оксида железа. Повышению белизны также способствуют правильно подобранный температурный и

окислительно-восстановительный газовый режим обжига, в процессе которого формируется структура фарфора. Общеизвестным фактом является положительное влияние на показатель белизны восстановительной газовой среды в интервале от 1200 до 1250°C. Нанесение глазурного покрытия снижает белизну фарфора [1]. При исследовании образцов фарфора разных составов ЗАО «Объединение Гжель», обожженных в разных условиях, было установлено повышение показателей белизны, значение которых определялось в стандартных условиях по ГОСТ 24768-2000 и в колориметрической системе CIE L* a* b* (Wiso), при повышении температуры обжига и усилении восстановительной среды [2]. В системе CIE L* a* b* кроме белизны в настоящее время принято измерение показателя светлоты L*, а также цветовой координаты a*, которая характеризует изменение цвета от зеленого (-a*) до красного (+a*), и координаты b* от синего (- b*) до желтого (+ b*) [3]. При сравнении полученных цветовых характеристик образцов фарфора с глазурью было обнаружено усиление зеленой окраски при тех же условиях обжига, которые повышают белизну. Возникновение зелено-голубой окраски в глазури связано с присутствием в ее составе небольших количеств оксида железа, ионы которого в процессе обжига меняют валентность и координацию. Увеличение вследствие восстановления доли Fe(II) по сравнению Fe(III) в расплаве глазури приводит к зеленоватой окраске. Это явление раньше использовалось мастерами-керамистами для получения фарфора «селадон».

Китайский фарфор «селадон» появился в Китае в период династии Сун (960-1270). Изучение глазури китайского фарфора «селадон» [4] показало содержание в ее составе до 1,8 % оксида железа и 0,55% оксида марганца, а также значительное количество оксида кальция. В процессе обжига и охлаждения была сформирована уникальная структура. В глазури «селадона» XII века установлено присутствие значительного количества газовых пузырьков и частиц кварца, которые преломляют и рассеивают свет, создавая впечатление глубины. Кроме этого, на границе фарфор-глазурь были

обнаружены кристаллы анортита, которые по мнению автора [4], усиливают яркость и насыщенность цвета глазурного покрытия селадона. На основе полученных результатов исследования с воспроизведением технологии производства в работе [4] сделан вывод, что данный образец селадона обжигался при температуре 1200-1250°C и медленно охлаждался в течение нескольких дней, но данных о газовой среде в процессе обжига авторы не приводят. Долгое время «селадон» изготавливали только в Китае. Позднее подобные виды фарфора появились в Японии. Известен фарфор «сэйдзи» серовато-зеленоватых оттенков, имитирующий цвет морской волны или нефрита [5]. Другой японский фарфор «сэйхакудзи» бело-голубого цвета, который получил еще название интин («синяя тень»), обычно имел контррельеф поверхности, в котором глазурь скапливалась и приобретала более яркий цвет. Светло-голубой цвет также получался при определенных условиях обжига и наличия в составе глазури небольшого количества соединений железа. Изделия из фарфора данного типа имели высокую ценность из-за сложности производства, требующего высочайшего мастерства, особенно при проведении обжига [3, 4].

Объектами исследования в представленной работе стали образцы глазурованного фарфора и неглазурованного бисквита, обожженные при разных условиях обжига. Из масс для производства фарфора были сделаны стандартные образцы в виде плиток с ровной поверхностью, которые после предварительного утильного обжига при 800°C были покрыты глазурью разных составов и обожжены. Химический состав использованных масс и глазури приведен в таблице 1. Для обожженных образцов проведено определение цветовых характеристик и белизны в системе CIE L* a* b* (таблица 2, 3). При сравнении химического состава глазури № 1, 2 ООО «Керамика Гжели» и глазури МР ЗАО «Объединение Гжель» с глазурью «селадона» видно, что в последней содержание оксида железа больше почти в 10 раз (таблица 1). Но даже малые количества оксида железа вызывают зеленоватую окраску в глазурях, которые должны быть прозрачными и не

ухудшать цветовое восприятия фарфора. Для всех представленных образцов глазурованного фарфора характерно увеличение значения координаты (-a*) по сравнению с бисквитом (таблица 3). Соответственно снижается показатель белизны у глазурованного фарфора по сравнению с неглазурованным. Самая слабая зеленоватая окраска наблюдается при использовании глазури № 2 на основе сырьевых материалов более высокой чистоты. Изменение температуры и газовой среды значительно влияет на цветовой оттенок фарфора. Бисквит, обожженный при довольно низкой для данного состава температуре и слабой восстановительной среде, воспринимается как желтоватый с небольшим оттенком красноты. Глазурованный фарфор, обожженный в тех же условиях, имеет желтоватый оттенок со слабой зеленоватостью. При увеличении температуры обжига и усилении восстановительной среды у глазурованного фарфора вместе с повышением показателя белизны наблюдается ослабление желтой окраски (+ b*) и усилении (-a*) зеленоватой (рис. 1, таблица 2).

Таблица 1 – Химический состав масс для фарфора и глазурей, % (на сухой материал)

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	ППП
Масса ТФЛ-1	59,5	28,2	0,34	0,45	0,3	0,2	2,2	0,4	-	-	7,2
Масса МР	65,0	22,7	0,5	0,4	0,7	0,4	2,8	0,6	-	-	7,0
Глазурь МР	69,7	13,9	0,30	0,18	6,1	3,4	4,5	1,9	-	-	-
Глазурь №1	62,8	14,2	0,14	0,02	9,6	6,5	4,9	1,9	-	-	-
Глазурь №2	63,3	13,8	0,10	0,02	9,8	6,6	4,5	1,9	-	-	-
Глазурь «Селадон»**	67,0	13,6-16,2	1,8	0,08	7,20-10,13	0,85	5,6	0,50	0,04	0,55	

**состав данной глазури приведен по данным исследований П. Б. Вандивер [4].

Таблица 2 – Цветовые характеристики образцов фарфора МР с глазурью

№ образца	Координаты цвета и белизны						Условия обжига	
	L*	a*	b*	H	G	Wiso	t, °C	Содержание CO, %
1	79,714	-0,762	3,855	101,187	8,155	35,533	1320	1,5 – 1,9
2	81,424	-1,211	5,739	101,912	11,594	29,001	1340	1,5 – 1,9
3	82,623	-1,573	2,371	123,359	4,055	49,156	1380	4 – 5
4	83,242	-1,801	2,369	127,236	3,829	50,409	1410	4 – 5

Таблица 3 – Цветовые характеристики образцов фарфора ТФЛ-1 (бисквитных и глазурованных глазурями № 1,2)

№ образца	Образец	Координаты цвета и белизны						Условия обжига	
		L*	a*	b*	H	G	Wiso	t, °C	Содержание CO, %
1	Бисквит	84,62	0,36	7,29	87,18	15,22	28,81	1300	1,5 – 1,9
2	С глазурью N 1	82,02	-0,24	7,16	91,88	14,82	23,52	1300	1,5 – 1,9
3	С глазурью N 2	81,45	-0,06	7,71	90,48	16,15	19,45	1300	1,5 – 1,9

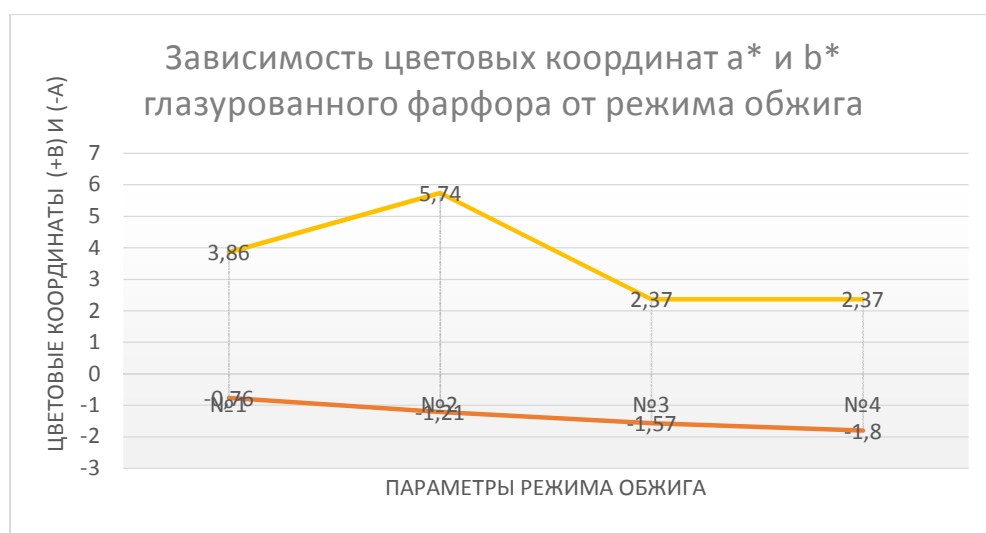


Рисунок 1 – Зависимость цветных координат (+b) желтого и (-a) зеленого тона у образцов глазурованного фарфора при обжиге в разных условиях: № 1, 2 – температура обжига 1320С° и 1340С° при слабой восстановительной среде (содержание CO 1,5-1,9%); № 3, 4 – температура

обжига 1380°C и 1410°C при интенсивной восстановительной среде (содержание CO 4-5 %).

Выводы

Глазурное покрытие влияет на значение показателя белизны и цветовой оттенок фарфора. Зеленоватая окраска, оцениваемая координатой (-a), возникает из-за образования в глазури в процессе обжига под воздействием восстановительной среды Fe(II)-соединений, и она становится интенсивней при повышении содержания красящих соединений железа в составе глазури, росте температуры обжига и усилении восстановительной среды.

Список литературы

1. Неклюдова Т. Л. Влияние состава глазури на эстетические свойства фарфора // Образование. Наука. Культура: Сб. тр. науч.-практич. конф. Гжель: ГГХПИ. 2011. С. 471–475.
2. Русович-Югай Н. С., Неклюдова Т. Л. Зависимость белизны фарфора от технологических факторов и особенности структуры материала // Стекло и керамика. 2011. № 4. С. 6–9.
3. Платова Р. А., Платов Ю. Т. Оценка белизны и блеска фарфора // Стекло и керамика. № 3. 2017. С. 23–27.
4. П. Б. Вандивер Древние глазури // В мире науки. (Scientific American. Издание на русском языке). 1990. № 6. С.66–74.
5. Гезенцвей Е., Яскевич А. Искусство Японии. Санкт-Петербург : ООО СЗКЭО. 2017. 263 с.