

**AGH**



# **SZKLIWA, SZKLIWIENIE**

# Szkliwienie - cele



1. nadanie wyrobom estetycznego wyglądu,



2. poprawa właściwości użytkowych i technicznych.

# Szklivo - definicja



Szklivo ceramiczne stanowi cienką warstwę szkła lub szkła i kryształów stopioną w trakcie procesu wypalania na powierzchni wyrobu surowego bądź uprzednio wypalonego na biskwit.

# Szkliwo



Szkliwo zwykle osadza się na wyrobie w postaci zawiesiny wodnej, równomierną warstewką.

Podczas wypalania warstewka ta topi się tworząc fazę ciekłą, która po ostudzeniu stanowi szkło.





# Podział szkliv ceramicznych wg. sposobu przygotowania



1. surowe,
2. frytowane (topione).





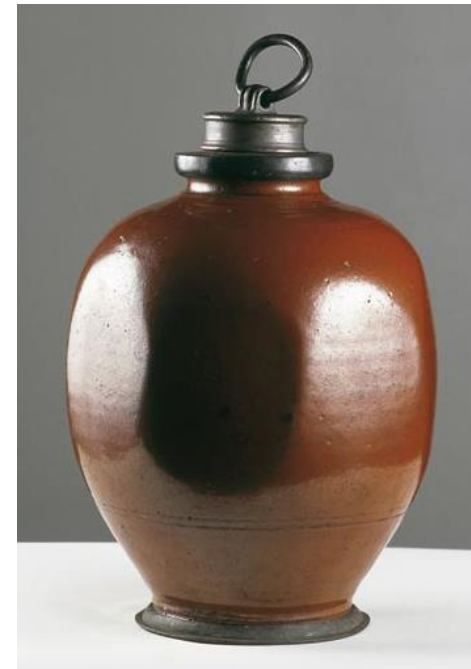
# Podział szkliv ceramicznych wg. temperatury topnienia



1. szkliwa niskotopliwe 700 – 1080°C,
2. szkliwa średniotopliwe 1080 – 1230°C,
3. szkliwa trudnotopliwe 1230 – 1450°C.

# Podział szkliv ceramicznych wg. składu chemicznego

1. ołowiowe,
2. alkaliczno-borowe,
3. skalenkowe,
4. wapniowe,
5. solne,
6. ziemne.





# Podział szkliv ceramicznych wg. wyglądu powierzchni



1. przezroczyste,
2. kryjące,
3. błyszczące,
4. matowe,
5. białe,
6. barwne,
7. dekoracyjne.



# Podział szkliv ceramicznych wg. przeznaczenia



1. fajansowe,
2. porcelanowe,
3. kamionkowe,
4. kaflarskie,
5. inne.



**Tlenki szkłotwórcze** – które tworzą więźbę szkła



**Tlenki modyfikatory** – które obniżają temperaturę topienia szkliwa:



**Tlenki pośrednie** – które wchodząc w więźbę szkła regulują pewne jego właściwości:





# Szkliwa ceramiczne to szkła krzemianowe



Od zwykłego szkła gospodarczego szkliwa różnią się:

- ✓ większą zawartością  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- ✓ mniejszą zawartością alkaliów.

A więc:

- ✓ inną temperaturą topienia,
- ✓ większą lepkością,
- ✓ współczynnikiem rozszerzalności cieplnej.



# Szkliwa ceramiczne to szkła krzemianowe



Trudno dopasować współczynnik rozszerzalności czerepu ceramicznego (porcelany, fajansu) do współczynnika rozszerzalności szkliwa.

Jest to szczególnie trudne w przypadku tworzyw fajansowych, których skład chemiczny jest odmienny od składu czerepu, przez co współczynnik rozszerzalności jest dużo większy. Sytuację pogarsza jeszcze znaczna porowatość fajansu.

Stosuje się zwykle zasadę, że współczynnik rozszerzalności szkliwa jest mniejszy od współczynnika rozszerzalności czerepu.



# Angoba



**Angoba** – (pobiałka) warstwa zewnętrzna lub pośrednia pomiędzy powierzchnią wypalonego wyrobu a szkliwem.

Jej rolą jest:

- ✓ zapobieżenie ew. reakcjom pomiędzy szkliwem a barwnymi zanieczyszczeniami czerepu,
- ✓ zniwelowanie różnic współczynnika rozszerzalności cieplnej pomiędzy szkliwem a czerepem,
- ✓ zmniejszenia kosztów stosowanego szkliwa, bo dzięki warstwie angoby możliwym jest zastosowanie cieńszej warstwy szkliwa.

Skład: fryta, ił (glina), zmętniacz

# Angoba



Glazura



Angoba

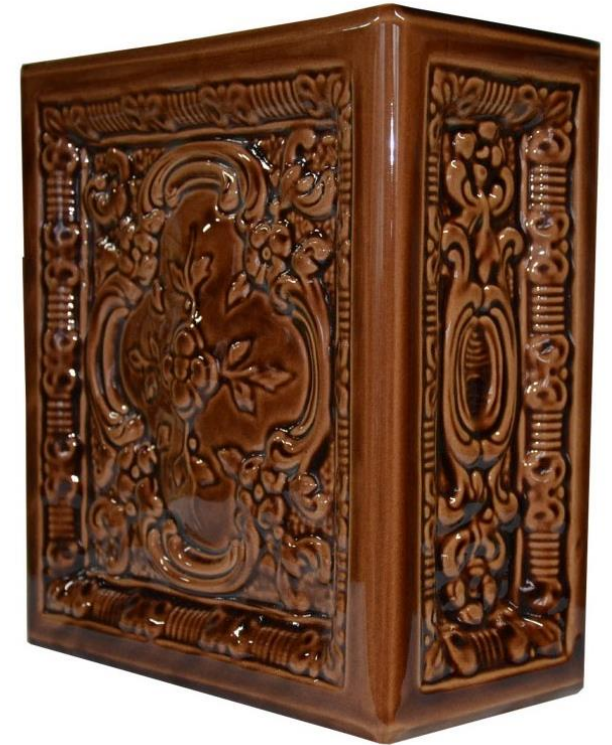


# Podział szkliv i ich zastosowanie



## Szkliva niskotopliwe:

- ❖ ołowiowe  
850-950°C – garncarstwo, kaflarstwo
- ❖ ołowiowo – borowe  
960-1080°C – kaflarstwo, majolika, fajans
- ❖ borowe – bezołowiowe  
1000-1080°C – fajans wapniowy, majolika





# Podział szkliv i ich zastosowanie



## Szkliva średniotopliwe:

- ❖ ołowiowe  
1100-1200°C – fajans stołowy
- ❖ ołowiowo-borowe  
1120-1200°C – fajans
- ❖ bezołowiowe  
1120-1200°C – fajans, kamionka szlchetna



# Podział szkliv i ich zastosowanie



## Szkliva trudnotopliwe:

- ❖ alkaliczno – wapniowe  
1200-1300°C – porcelit, kamionka, porcelana miękka
- ❖ skalenkowe  
1320-1410°C – porcelana twarda
- ❖ bezalkaliczne, wapniowe  
1350-1410°C – porcelana twarda



# Szkliva przezroczyste, szkliva zmętnione (kryjące)



W przeciwieństwie do szkliv przezroczystych, szkliva zmętnione zawierają fazę rozpraszającą o wielkości ziaren ( $0,2 - 0,3\mu\text{m}$ ).

Efekt zmętnienia zależy od różnicy współczynników załamania światła pomiędzy ziarnami fazy rozpraszającej i fazy szklistej i udziału objętościowego fazy rozpraszającej.

Jako **zmętniaczy** używa się :

- ❖  $\text{SnO}_2$  (2,0);  $\text{ZrO}_2$  ( $\sim 2,2$ );  $\text{ZrSiO}_4$  (1,94);  $\text{TiO}_2$  (2,7)
- ❖ współczynnik załamania fazy szklistej: 1,5 – 1,57

# Szkliwa przezroczyste, szkliwa zmatnione (kryjące)



# Szkliwa błyszczące, szkliwa matowe



## Szkliwa błyszczące:

- ❖ najbardziej zwiększają połysk: Pb, Ba, Sr
- ❖  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 6 \div 1 : 10, 1 : 12$



# Szkliva błyszcząca, szkliva matowe



**Szkliva matowe:** zawierają na powierzchni bardzo małe kryształy, dzięki czemu rozpraszają światło.



# Szkliwa matowe



**SiO<sub>2</sub>:**

- ❖ krystobalit
- ❖ trydymit

**CaO:**

- ❖ anortyt       $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
- ❖ gellenit      $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
- ❖ wollastonit  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

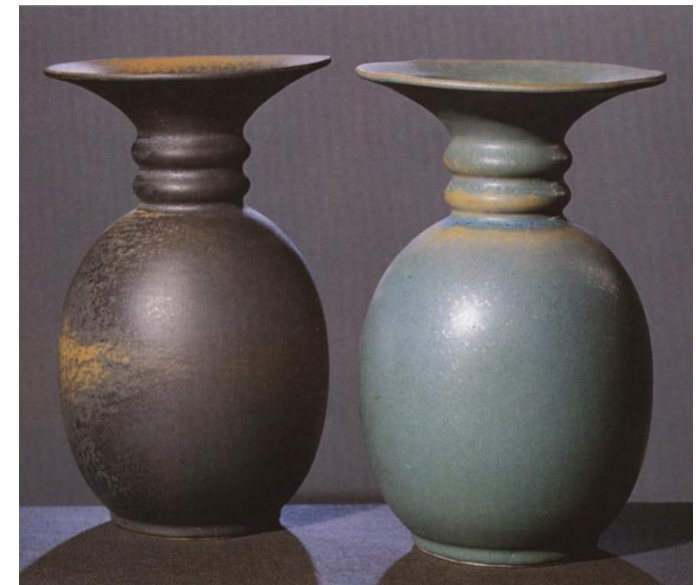
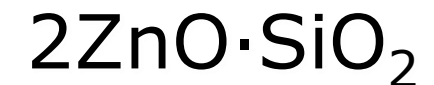
**BaO:**

- ❖ celzjan



**ZnO:**

- ❖ willemit



# Szkliwa krystaliczne

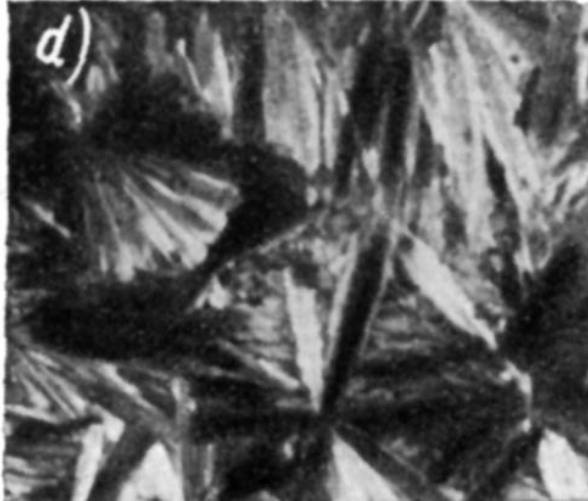
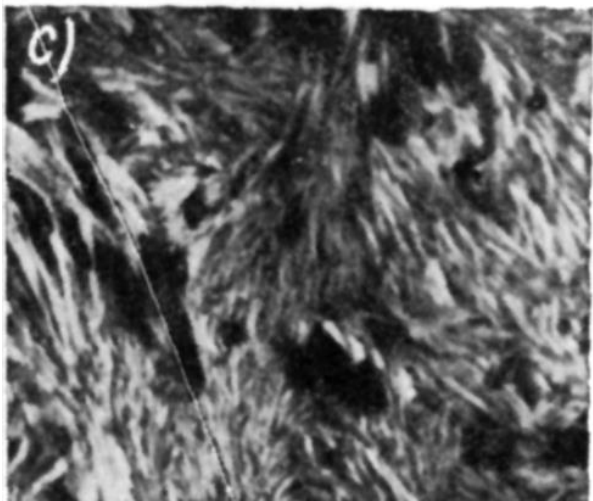
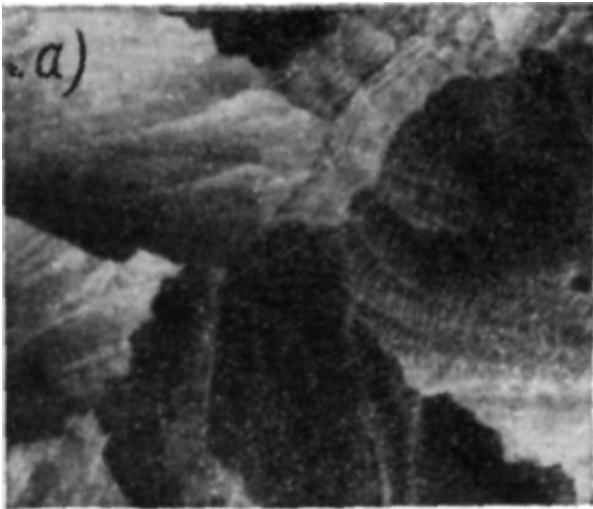


Powstają w dwojaki sposób:

- ❖ do zwykłego szkliwa dodaje się substancję krystalizującą, której kryształki przy ograniczonej rozpuszczalności pozostają po wypaleniu i przetopieniu szkliwa nienaruszone.
- ❖ mieszanina krystalizująca jest tak zestawiona, że mimo iż wszystkie składniki szkliwa rozpuszczą się w trakcie jego wypalania, to jednak przy ochładzaniu niektóre z nich krystalizują w postaci kryształów o różnej wielkości.

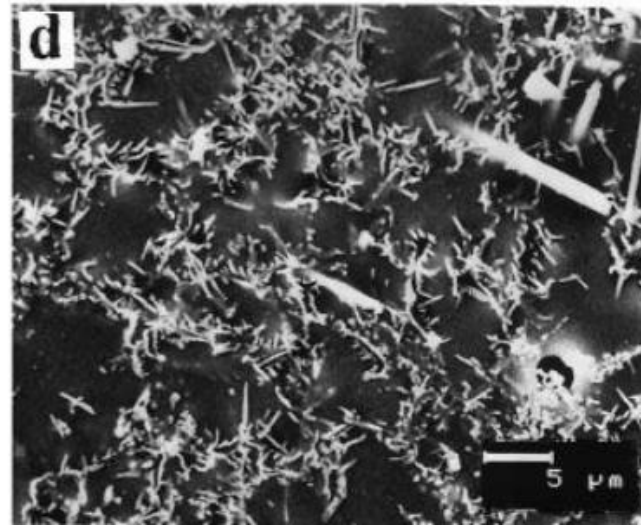
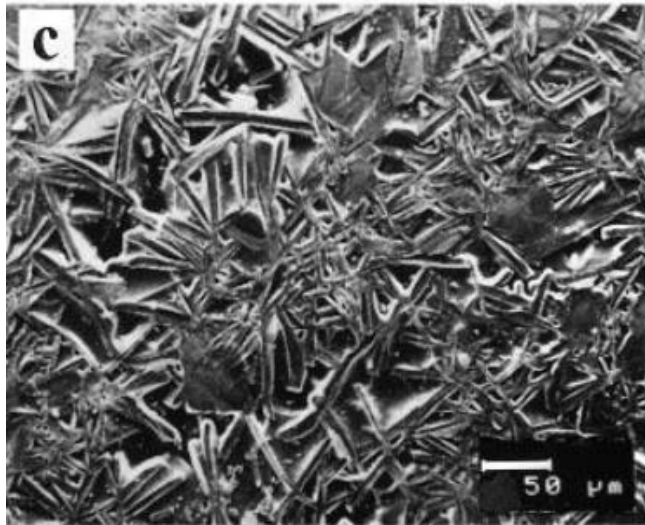
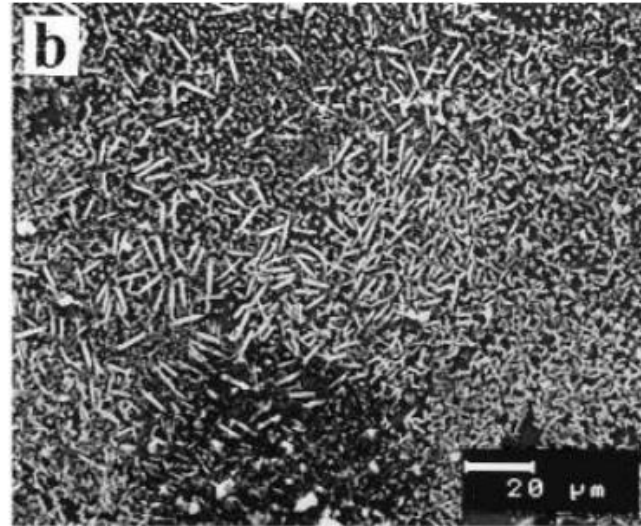
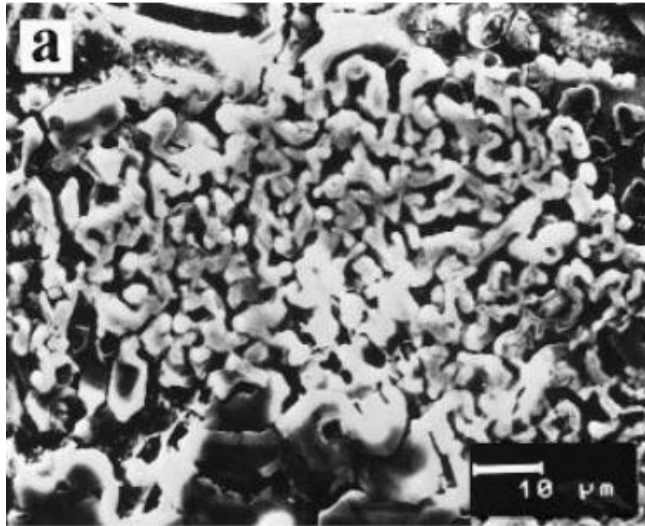


# Szkliwa krystaliczne



Substancje krystalizujące w szklivach to:  
Krzemian cynku (willemit),  
Tytanium cynku,  
Krzemian manganu (rodonit),  
Krzemiany i tytaniany wapnia,  
Krzemiany i tytaniany magnezu.

# Szkliwa krystaliczne



- a) spodumen,
- b) kordieryt,
- c) nefelin,
- d) leucyt.



Wielkość kryształów krystalizujących w szklivach krystalicznych może wahać się w dość szerokich granicach.

Ze względu na ograniczoną grubość szkliwa wybiera się substancje charakteryzujące się krystalizacją w dwu wymiarach, a więc takie, które krystalizują jako **płytki** czy **kryształy iglaste**.

# Szkliva krystaliczne



Dodatkowe efekty zdobnicze – stosowanie tlenków, które selektywnie barwią szklivo lub kryształy.

Np. kobalt koncentruje się w kryształach, nikiel barwi szklivo



# Szkliwa krystaliczne





## Szkliva awenturynowe:

- ❖ szczególny przypadek szkliv krystalicznych.
- ❖ kryształy krystalizujące w tych szklivach mają małe rozmiary i znajdują się pod powierzchnią szkliva, tak że zachowuje ono błyszczącą powierzchnię.

Najpiękniejsze szklivo awenturynowe – szklivo przesycone tlenkiem żelaza, który wydziela się w trakcie studzenia w postaci połyskujących płytek **hematytu**. Mogą być otrzymywane również na chromie i miedzi.

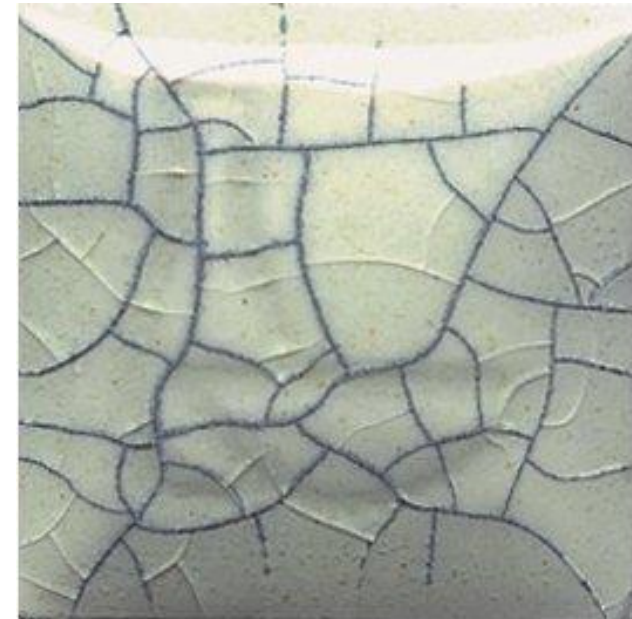
# Szkliwa krystaliczne





## Szkliwa spękane (cracklé)

- ❖ Są to szkliwa, które na skutek różnej rozszerzalności cieplnej czerepu i szkliwa wykazują na powierzchni spękania (pęknięcia włoskowate). Wielkość siatki spękań można regulować.
- ❖ Dla zwiększenia efektu dekoracyjnego po wypaleniu pęknięcia na szklowie można wypełniać pigmentem.





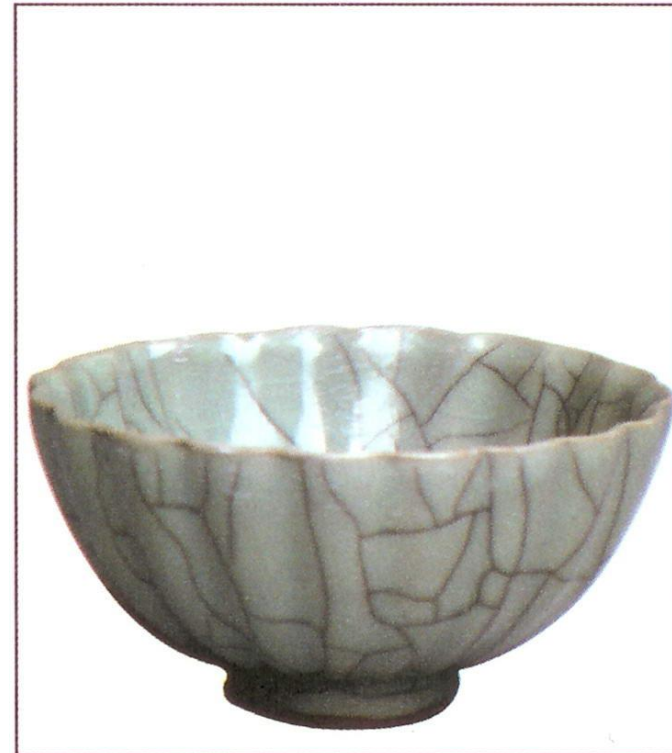
# Szkliwa spekane (craclé)



**Dynastia Song  
(960-1279)**



**Dynastia Song  
(960-1279)**



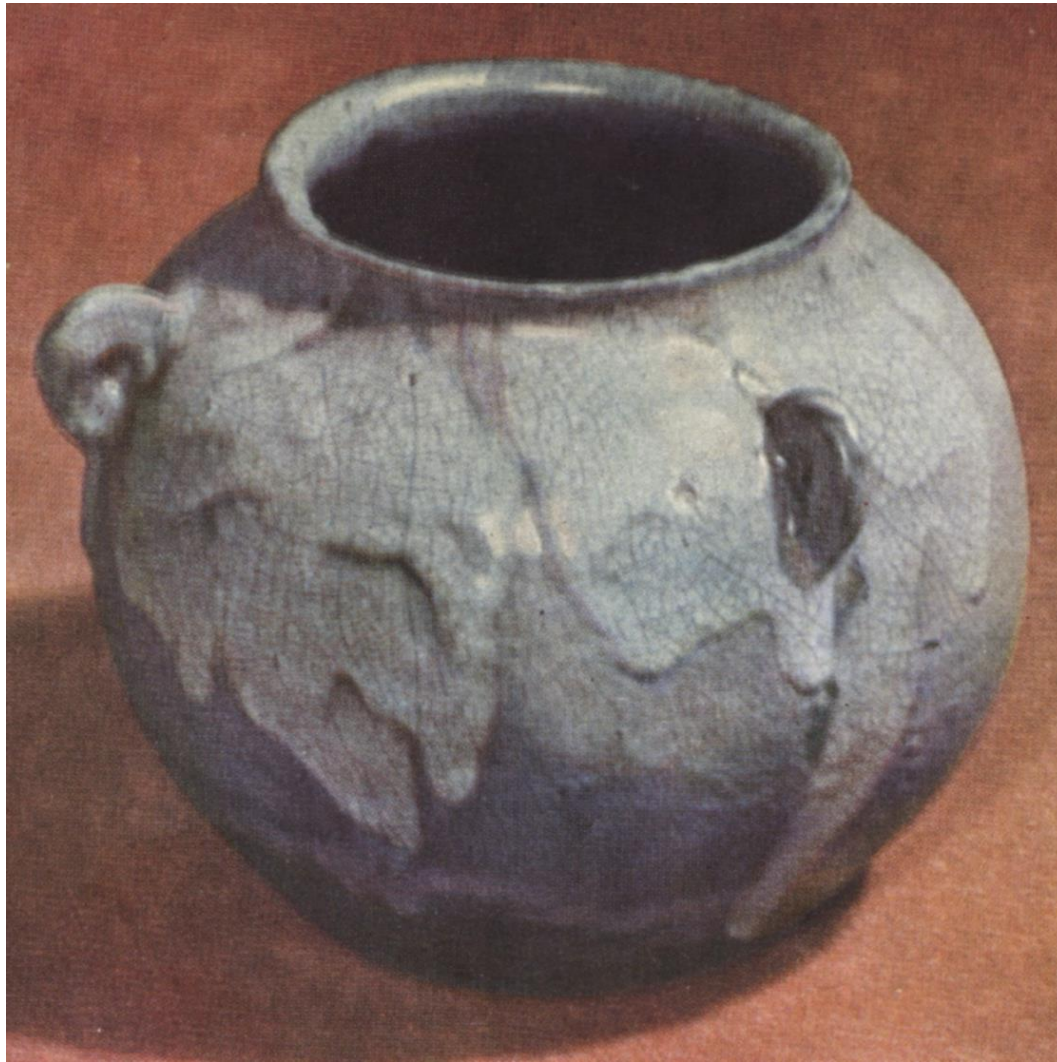


## Szkliwa zaciekowe (ściekające)

- ❖ Jeśli do zwykłego szkliwa doda się zwiększoną ilość topników, staje się ono bardziej płynne i zaczyna spływać w trakcie wypalania.
- ❖ Efekt dekoracyjny można zwiększyć, stosując jedno ze szkliv jako kolorowe, bądź białe czy zmętnione.



# Szkliwa dekoracyjne





## Szkliwa zbiegające się (barankowe)

- ❖ Szkliwa te otrzymuje się poprzez wywołanie pęknięcia szkliwa w pierwszym stadium ogrzewania, wskutek zbyt drobnego zmielenia szkliwa lub zbyt dużej zawartości surowców plastycznych w szkliwie.
- ❖ Podczas wypalania, wskutek działania napięcia powierzchniowego i wysokiej lepkości powstałe „wysepki” szkliwa nie mogą się połączyć i powstaje efekt dekoracyjny.



# Szkliwa dekoracyjne



## Szkliwa zbiegające się (barankowe)

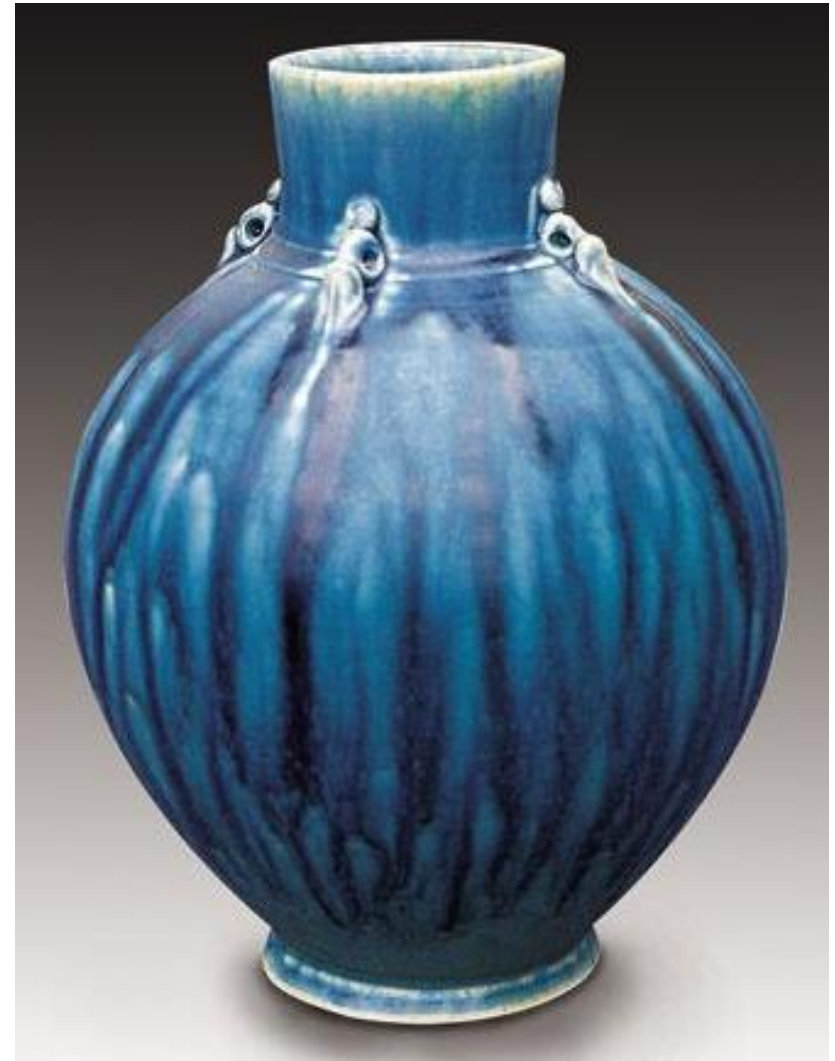




## Szkliwa kosmykowe (tears glaze)

Szkliwa te otrzymuje się wskutek nieregularnego rozdzielania materiału wywołującego matowość na powierzchni szkliwa, lub przez zastosowanie dwóch różnych szkliv, które w wyniku nakładania się właściwości poszczególnych szkliv, dają jako rezultat szkliwo kosmykowe.

# Szkliwa dekoracyjne



# Szkliva dekoracyjne

## Szkliva lustrowe



- ❖ Nadają wyrobom metaliczno – złoty połysk w wyniku redukcyjnego wypalania mieszaniny pigmentów, w skład której wchodzi przede wszystkim miedź, srebro, złoto i inne metale.
- ❖ Odkrycie tej metody zdobienia – prawdopodobnie dziełem przypadku – nastąpiło wskutek zadymienia, któremu często ulegały piece o poziomej komorze wypalania.



# Szkliwa dekoracyjne

## Szkliwa lustrowe



# Szkliva dekoracyjne

## Szkliva barwne



Szkliva barwne otrzymuje się poprzez:

- ❖ Wprowadzenie barwników lub tlenków barwiących do zestawu szkliva przezroczystego i ujednorodnienie zestawu np. w młynku kulowym,
- ❖ Dodanie związków barwiących do zestawu surowcowego szkliva frytowanego, w wyniku czego uzyskuje się po stopieniu barwną frytę,
- ❖ Sporządzenie fryt kolorowych, o dużej intensywności barwy i dodanie ich do szkliva przezroczystego w procesie mielenia.

# Szkliva dekoracyjne

## Szkliva barwne



Rodzaj tlenku	Stosowana ilość [% mas.]	Barwa w szklivie
CoO	0,5 - 3	Niebieska W szklivie wysokocynkowym i wysokoglinowym niebiesko - zielona
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 - 4	Zielona W szklivach wysokoołowiowych niskotopliwych żółta do czerwonej
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	do 6	Od żółtej do brązowej W warunkach redukcyjnych zielona
MnO	do 10	Brązowa, w szklivach wysokoalkalicznych fioletowa
CuO	0,5 - 7	Zielona do czarnej, metalicznej W szklivie borowym turkusowa, szklivie alkalicznym niebieska, w warunkach redukcyjnych czerwona
NiO	1 - 5	Beżowa do brązowej, w szklivach wysokocyrcynkowych zielono - niebieska
TiO <sub>2</sub>	5 - 10	Kremowa do żółtej
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5 - 4	W szklivie ołowiowym żółta do pomarańczowej

# Szkliwa dekoracyjne

## Szkliwa redukcyjne



Szkliwa redukcyjne zabarwione są tlenkami metali i wypalone w środowisku redukującym (często nakładane warstwami).

Ogólna zasada produkcji szkliv redukcyjnych polega na tym, że wyrób wypalony na gładko wypala się po raz drugi w silnie redukcyjnej atmosferze, w temp. ok. 800°C, w piecu mufowym.

Szkliwo redukcyjne można również otrzymać przez jednorazowe wypalenie, gdy po wypaleniu na gładko od maksymalnej temperatury wypalania studzi się wyrób w atmosferze redukcyjnej

# Szkliva dekoracyjne

## Miedziowe szkliva redukcyjne



Szkliva miedziowe:

- ❖ szkliva barwy czerwieni szlachetnych kamieni,
- ❖ szkliva barwy krwi wołu – *sang de boeuf*,

Barwnikiem w tych szkliwach – miedź koloidalna. Tlenek miedziowy zawarty w szkliwie przechodzi przy drugim wypalaniu, w środowisku silnie redukującym w czerwony tlenek miedziawy.

# Szkliva dekoracyjne

## Miedziowe szkliva redukcyjne



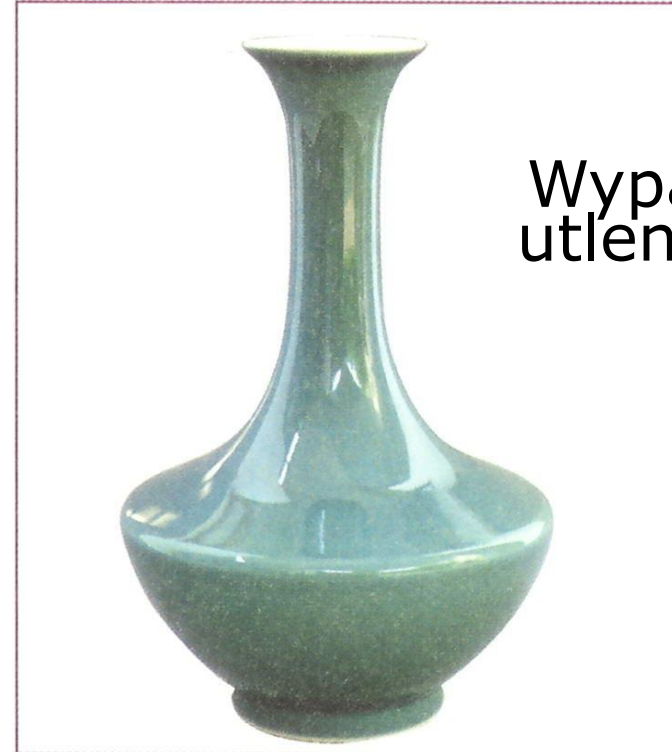
**Dynastia Qing  
(1736-1795)**

**Dynastia Qing  
(1736-1795)**

Wypalanie  
redukcyjne



Wypalanie  
utleniające



# Szkliva dekoracyjne

## Szkliva redukcyjne - seladony



Szkliva barwy bladej, wodno – szaro – zielonej albo niebiesko – zielonej (szkliva latorośli, młodej cebuli, mokrego mchu, łupinek młodych ogórków).

Barwnik w szkliwie – tlenek żelazowy, ew. z dodatkiem  $Mn_2O_3$ . Szkliva nakładane warstwami – nawet 7 – 9 warstw. Wprowadzane ornamenty – dodatkowe efekty zdobnicze.

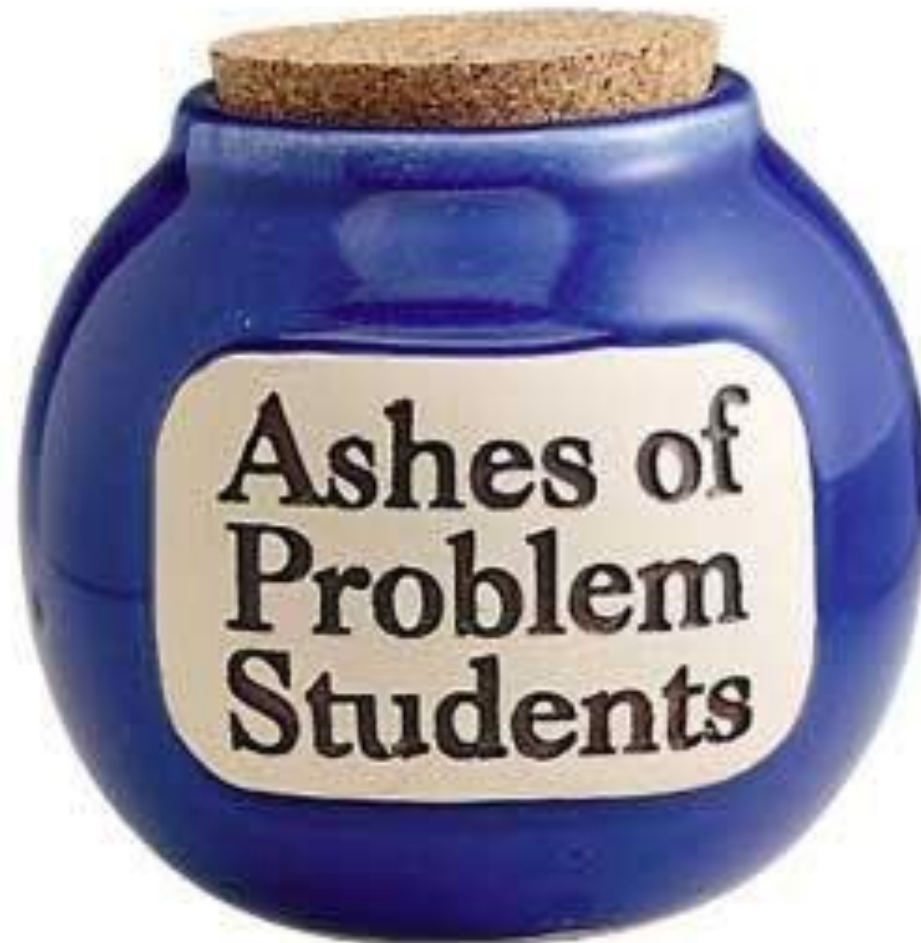


# Szkliwa dekoracyjne

## Szkliwa redukcyjne - seladony







**Dziękuję za uwagę !!!**