

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 96319

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.09.75 (P. 183256)

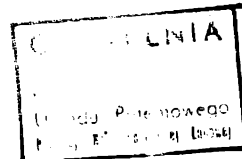
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 11.09.76

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1980

MKP C04b 41/06

Int. Cl.² C04B 41/06



Twórcy wynalazku: Józefa Skomorowska, Zbigniew Święcki

Uprawniony z patentu : Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania powłok ceramicznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania powłok ceramicznych, zwłaszcza czarnych, na powierzchniach tworzyw ceramicznych o dużej gładkości, znajdujący zastosowanie szczególnie w produkcji ceramiki szlachetnej, unikalnej, wystawienniczej, których powłoka ma mieć wygląd i własności odpowiadające antycznemu wyrobom ceramicznym starożytnej Grecji, szczególnie wyrobom o najlepszej jakości z wieków VI i V przed naszą erą.

Powłoki ceramiczne czarne i czerwone waz greckich, znane od około 2500 lat przed naszą erą są malowidłem o znikomej grubości warstwy od 3,5 μm do 50 μm . W odróżnieniu od szkliv wykazują dwujłomność światła. Ponadto są nieprzepuszczalne dla wody.

W publikacji: J.V. Noble: The Technique of Attic Vase-Painting, American Journal Archaeology, 64/1960, str. 307—318, podane są informacje o składzie surowcowym i prawdopodobnej technologii wytwarzania tych powłok. Skład surowcowy powłoki czerwonej i czarnej uzyskiwano z zawiesiny glin. Zawiesinę koloidalnej gliny, tzw. angobę, wytwarzano przez zmieszanie około 0,4% wagowych sześciometalofoforanu sodu, około 82% wagowych wody destylowanej i około 17,6% wagowych wilgotnej gliny z Attyki, po czym poddawano sedymentacji w pionowych zbiornikach przez czas około 400 godzin. Następnie górną warstwę oddzielano od pozostałych i zagęszczano do stężenia syropu. Angobę o takim stężeniu nakładano pędzlem na powierzchnię mokrych i surowych naczyń ceramicznych, którą uprzednio wypolerowano skórą lub wilgotnym sukniem aż do połysku. Z kolei, tak pokryte naczynia, poddawano suszeniu na wolnym powietrzu, a następnie wysuszone wyroby wypalano w piecu opalanym drzewem.

Wypalanie odbywało się w zmiennej atmosferze; najpierw wypalano naczynia w atmosferze utleniającej do temperatury 800°C, potem pomiędzy temperaturą od 800°C do 945°C wytwarzano atmosferę redukującą, przez zamknięcie zaworu w piecu i po wprowadzeniu do jego wnętrza wiór drzewnych, a następnie uzyskiwano ponownie atmosferę utleniającą, przy ochładzaniu pieca do temperatury 875°C i otworzeniu zaworu pieca. W zależności od mieszania różnego rodzaju glin angoba po wypaleniu dawała powłokę czarną lub czerwoną. Jeżeli powierzchnia malowidła przed wypaleniem, po wysuszeniu, była koloru brązowego o metalowym

połysku, to po wypaleniu stawała się powłoką czarną, jeżeli po wysuszeniu miała kolor czerwony, to po wypaleniu zostawała również czerwona.

Sprawdzenie tego sposobu w praktyce nie prowadzi do zamierzonych skutków, to jest do uzyskania czarnych lub czerwonych powłok o wyglądzie i własnościach odpowiadających antycznym powłokom, zwłaszcza wyrobów z VI i V wieku przed naszą erą, ze stylów czerwonofigurowego i czarnofigurowego, powstałych w starożytnej Grecji. Wytwarzanie malowidła czarnego opisanym sposobem z angob koloru szarego prowadzi do uzyskania powłok szarych o powierzchni słabo spieczonej. Również szary pozostaje wyrób ceramiczny. W zetknięciu z atmosferą powietrza reakcja utleniania czarnego tlenku żelazowo-żelazowego do czerwonego tlenku żelazowego zachodzi natomiast dość łatwo, czego dowodem są plamy czerwieni na powłoce. Wypalanie reduktorów z masy wyrobu ceramicznego zachodzi natomiast oporniej. W rezultacie opisanego sposobu wytwarzania uzyskiwano wyroby siwe z powłoką szarą i plamami czerwieni. Wyroby te wyglądem przypominają tak zwane siwaki charakteryzujące się niskimi walorami estetycznymi, zaś ich powłoki przepuszczają wodę.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania powłok ceramicznych, zwłaszcza czarnych, na powierzchniach tworzyw ceramicznych o dużej gładkości, z zawiesiny koloidalnych glin zawierającej bentonit, którą nanosi się jednym ze znanych sposobów na wypaloną powierzchnię, a następnie suszy i wypala. Istotą wynalazku jest to, że zawiesinę tworzy się ze składu wagowego zawierającego od 2,0% wag. do 2,7% wag. wysuszonego pławionego bentonitu, od 0% wag. do 4,2% wag. szkła wodnego, od 0% wag. do 2,0% wag. mydła potasowego, oraz od 40% wag. do 50% wag. krwi zwierzęcej o uprzednio rozbitym białku dla wykluczenia jej krzepnięcia i uzupełnionej wodą destylowaną do 100% wag., zaś powłokę wypala się w temperaturze od 320° do 440°C w temperaturze utleniającej, przez czas od 10 do 40 minut.

Sposobem według wynalazku uzyskano powłoki o zabarwieniu czarnym, mieniające się odcieniami fioleto, brązu, błękitu, których stopień zaczernienia, połysk i struktura mikroskopowa są analogiczne jak antycznych waz greckich o najlepszej jakości, pochodzących z wieków VI i V przed naszą erą, ze stylu czarnofigurowego. Powłoki te są całkowicie nieprzepuszczalne dla wody, zależnie od ilości stosowanej krwi są bardziej lub mniej błyszczące i mają właściwości elektroizolacyjne.

Sposób według wynalazku jest przedstawiony w trzech przykładach wykonania.

Przykład I. Zawiesinę do wytwarzania powłoki sporządza się przez zmieszanie odmierzanej porcji wysuszonego pławionego bentonitu z wodą destylowaną w dobranym stosunku, a następnie dodaje szkło wodne i mydło potasowe ciągle mieszając, po czym tę masę odstawia się na czas od jednego do dwóch tygodni. W tym czasie masę poddaje się okresowemu mieszaniu, aż do uzyskania pełnej jednolitości. Krew zwierzęcą poddaje się procesowi przygotowawczemu przez rozbicie białka granulami szklanymi, przy czym przechowuje się ją w plastikowych butelkach. Rozbicie białka wykonuje się dla wykluczenia krzepnięcia krwi. Do pokrywania powierzchni przygotowuje się małe porcje zawiesiny tak, aby zostały zużyte w czasie nie dłuższym od około dwóch godzin. Do odmierzanej ilości krwi zwierzęcej dodaje się porcjami uprzednio przygotowaną masę z bentonitu i dodatków i rozciera w porcelanowym miździerzu. Tak uzyskaną zawiesinę pokrywa się wypaloną i wypolerowaną powierzchnią ceramiczną przez malowanie pędzlem i poddaje suszeniu przez kilka minut, a następnie wypala w atmosferze utleniającej w piecu elektrycznym muflowym lub silitowym w temperaturze od 320°C do 440°C, w czasie od dziesięciu do czterdziestu minut, tym krótszym im wyższa jest temperatura pieca. Gdy zachodzi konieczność dokonania poprawek nakłada się nową warstwę zawiesiny, po wystudzeniu powierzchni ceramicznej, po czym ponownie powłokę się suszy i wypala. Powłoka może także być nakładana od razu kilkoma warstwami, przy czym kolejne warstwy poddaje się suszeniu przez czas kilku minut, a potem dopiero wypala.

Przykład II. Zawiesinę wytwarza się z następującego składu wagowego:

Bentonit	— 3,0% wag.
Szkło wodne	— 4,0% wag.
Mydło potasowe	— 2,0% wag.
Krew bydlęca	— 50,0% wag.
Woda destylowana	— 41,0% wag.

Z tego składu uzyskuje się po wypaleniu czarną powłokę, mocno błyszczącą, mieniającą się w świetle na brązowo i zielono, zupełnie nie przepuszczającą wody.

Przykład III. Zawiesinę na powłokę przyrządza się analogicznie jak w przykładzie I i przy jej nakładaniu, suszeniu i wypalaniu postępuje tak samo. Zawiesinę przyrządza się ze składu:

Bentonit	— 3,0% wag.
Szkło wodne	— 4,2% wag.
Krew bydlęca	— 50,0% wag.
Woda destylowana	— 42,8% wag.

Z tego składu uzyskuje się po wypaleniu czarną powłokę, mieniającą się w świetle kolorem błękitu, mocno błyszczącą, nie przepuszczającą wody.

Przykład IV. Zawiesinę na powłokę przyrządza się analogicznie jak w przykładzie I i przy jej nakładaniu, suszeniu i wypaleniu postępuje się tak samo.

Zawiesinę przyrządza się ze składu:

Bentonit	— 2,0% wag.
Mydło potasowe	— 2,0% wag.
Krew bydlęca	— 40,0% wag.
Woda destylowana	— 46,0% wag.

Z tego składu uzyskuje się po wypaleniu powłokę czarnobrazową, błyszczącą, nie przepuszczającą wody.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania powłok ceramicznych, zwłaszcza czarnych, na powierzchniach tworzyw ceramicznych o dużej gładkości, z zawiesiny koloidalnych glin zawierających bentonit, którą nanosi się na wypaloną powierzchnię, a następnie suszy i wypala, z n a m i e n n y m , że sporządza się zawiesinę od 2,0% wag. do 3,0% wag. wysuszonego pławionego bentonitu, od 0% wag. do 4,2% wag. szkła wodnego, od 0% wag. do 2,0% wag. mydła potasowego oraz od 40% wag. do 50% wag. krwi zwierzęcej o uprzednio rozbitym białku dla wykluczenia jej krzepnięcia, skład jej uzupełnia się wodą destylowaną do 100% wagowych, zaś powłokę wypala się w temperaturze od 320°C do 440°C w atmosferze utleniającej, w czasie od 10 minut do 40 minut.