

Szkliwienie ceramiki

Szkliwo to nazwa grupy powłok szkła wytwarzanych na podłożach ceramicznych. Powłoki szkła na podłożach metalowych nazywa się emaliami.

Historia rozwoju ceramiki miała początek w kolebce cywilizacji, starożytnym Sumerze, gdzie wynaleziono koło garncarskie i wypalane cegły. Wykopaliska sugerują, że szkliwienie stosowano już 3000 lat p.n.e. Techniki szkliwienia były rozwijane i udoskonalane przez późniejsze cywilizacje. Obecnie techniki szkliwienia są dobrze opanowane. Niektóre manufaktury nie zmieniły technologii od przeszło 200 lat. Jednak, gdy weźmie się pod uwagę skalę wykorzystania szkliwienia w masowej produkcji materiałów budowlanych, ceramiki sanitarnej i użytkowej to uwidacznia się jak bardzo proces szkliwienia jest ważny. Szkliwienie nadaje wyrobom estetyczny wygląd, chroni przed korozją, utrudnia przyczepność ciał obcych, ułatwia zmywanie powierzchni. Odpowiednio dobrane szkliwa zwiększają wytrzymałość wyrobów. Stosowanie szkliw kolorowych stanowi główną technikę zdobienia przedmiotów ceramicznych.

Szkło jako tworzywo ceramiczne

Szkło w normalnych warunkach jest ciałem twardym, sztywnym i kruchym. Szkła charakteryzują się tym, że powstają z cieczy i nie zachodzi w nich krystalizacja. Nie wszystkie substancje dają się przeprowadzić w szkło.

Najważniejszymi tlenkami szklotwórczymi stosowanymi do produkcji szkła są SiO_2 i B_2O_3 .

Wprowadzenie innych tlenków w skład szkła powoduje rozluźnienie wiązań między cząsteczkami pierwiastków szklotwórczych, a tym samym prowadzi do obniżenia temperatury topnienia.

Najsilniejszy wpływ mają tlenki alkaliów litu, sodu i potasu, a następnie jony atomów dwuwartościowych wapnia, baru, ołowiu, cynku i magnezu. Związki zawierające te jony nazywa się topnikami. Zbyt duża ilość topników powoduje, że szkło staje się nietrwałe - krystalizuje bądź rozpuszcza się w wodzie (powstaje szkło wodne).

Teoretyczna wytrzymałość mechaniczna szkła wynosi 10GPa. Jednak wartość ta nie pokrywa się z doświadczeniem. Szkło jako materiał ceramiczny posiada w swojej strukturze mikropęknięcia na wierzchołkach których kumulują się naprężenia. Wytrzymałość mechaniczna jest również zależna od wilgotności i temperatury. Ze względu na to, że przy ściskaniu pęknięcia są zwierane, wytrzymałość na ściskanie jest większa około 15 razy niż wytrzymałość na rozciąganie.

Szkło nie posiada jednej temperatury topnienia tak, jak ciała krystaliczne. Granica między ciałem stałym a cieczą jest tu płynna. W praktyce szkła charakteryzują się przybliżoną temperaturą wyznaczaną z obserwacji faz topnienia szkła. Dodatkowo można określać temperaturę odpuszczania powyżej której szkło może relaksować naprężenia.

Fazy topnienia szkła: I – mięknięcie, II - początek topnienia, III – koniec topnienia, IV – rozplw

Zmiana składu chemicznego szkła pozwala wpływać na jego właściwości takie jak: temperatura mięknięcia, topnienia i rozplwu, współczynnik załamania światła, połysk, twardość, wytrzymałość, moduł Younga i współczynnik rozszerzalności cieplnej. Właściwości te w sposób ciągły i liniowy zależą od składu chemicznego.

Szkliwa zdobnicze

Dla właściwości mechanicznych szkliwa największe znaczenie ma współczynnik rozszerzalności cieplnej. Szkło i ceramiczny czerep zwykle mają różne współczynniki rozszerzalności cieplnej. Podczas studzenia wytwarzają się w nich naprężenia, które w skrajnych wypadkach mogą doprowadzić do zniszczenia wyrobu. Ponieważ szkło może przenosić znacznie większe naprężenia ściskające niż rozciągające, a czerep ma z reguły dużą wytrzymałość mechaniczną, korzystne jest, aby w szkliwie występowały naprężenia ściskające. Można to uzyskać przy zastosowaniu szkliwa o mniejszej rozszerzalności cieplnej niż materiał czerepu.

Drugą ważną właściwością szkliv jest ich wygląd. Przez zmianę składu chemicznego i sposobu wypalania można osiągnąć tu cały wachlarz efektów zdobniczych. Szkliva można podzielić na przezroczyste lub zmętnione (kryjące), błyszczące lub matowe, bezbarwne lub kolorowe, gładkie, lub z nierówną powierzchnią (barankowe), osobną grupę stanowią szkliva krystalizowane w których krystalizaty widoczne są nieuzbrojonym okiem.

Niewielkie wady szkliva, takie jak nacieki, można usuwać przez szlifowanie i polerowanie.

Przygotowanie i nanoszenie szkliv

Szkło do szklwienia przygotowuje się dwojako.

- Szkliva surowcowe przygotowuje się przez wspólne mielenie odmierzonych ilości surowców naturalnych w młynach kulowych przez około 60 godzin. Ważne jest uzyskanie odpowiedniego rozdrobnienia zapewniającego optimum między łatwością topienia a właściwościami przy suszeniu.
- Szkliva topione przygotowuje się przez stopienie składników na szkło w piecach, a następnie mielenie go w młynach kulowych z dodatkiem wody i gliny w celu utrzymania szkła w zawiesinie. Szkliva topione charakteryzują się niższą temperaturą topnienia (o 100- 200°C), a także brakiem toksyczności i rozpuszczalności w wodzie składników szkła.

Istnieje bardzo duża liczba metod nakładania szkliva, do najpopularniejszych należą:

- Zanurzanie
- Polewanie
- Natryskiwanie
- Narzucanie
- Sitodruk
- Metody elektrostatyczne

Osiągnięcie trwałego kształtu, właściwości technicznych i dekoracyjnych następuje dopiero w procesie wypalania w wysokiej temperaturze. Szkliva ze względu na temperaturę topnienia można podzielić na:

- szkliva niskotopliwe 700-1080°C
- szkliva średniotopliwe 1080-1230°C
- szkliva wysokotopliwe 1230-1450°C

Czas wypalania i zmiany temperatury w procesie są uzależnione od takich czynników jak:

grubość ścianek wyrobów, materiał czerepu, zawartość wody w materiale, a także typu pieca.

Zwykle czas wypalania waha się w granicach 28-36h.

Szkliva zdobnicze barwne

Szkliva można otrzymywać w wielu kolorach, co wykorzystuje się do nadania walorów estetycznych wyrobom ceramicznym. Z fizycznego punktu widzenia barwa jest skutkiem pochłaniania części widma widzialnego przez materiał. Ze względu na mechanizm bawienia szkła można wyróżnić:

- szkła barwione jonowo
- szkła barwione koloidalnie
- szkła barwione pigmentami

Barwienie jonowe polega na dodawaniu do masy szklanej związków metali barwiących. Tworzą one w masie szkliva centra barwne, silnie oddziałujące z promieniowaniem o częstotliwości zgodnej z częstotliwością rezonansową drgań własnych jonów w centrach barwnych. Mieszając dodatki barwne można uzyskiwać kolory pośrednie.

Szkliva barwione koloidalnie zwykle wymagają dodatkowej obróbki cieplnej, podczas której z masy szkła wydzielają się nanometryczne cząstki. Otrzymuje się w ten sposób szkła żółte, pomarańczowe, czerwone i czarne o bardzo ostrej krawędzi adsorpcji, głównie do zastosowań optycznych.

Szkliva barwione pigmentami, to przede wszystkim szkła matowe w masie (kryjące) oraz farby lustrowe z dodatkami metali. Ostateczna barwa szkła zależy od takich czynników jak: ilość dodatków barwiących, stopień utlenienia jonów, stopień zdefektowania szkła, naprężenia, współczynnik załamania światła.

Do nanoszenia szkła barwnego na powierzchnię ceramiki do szkliwienia wykorzystuje się farby. W skład farby wchodzi szkło bazowe z dodatkami barwiącymi, oraz rozpuszczalnik, zwykle terpentyna lub woda, oraz substancje pomocnicze zapewniające wytrzymałość powłoki po wyschnięciu.

Ze względu na miejsce nanoszenia farby szkliwa barwnego można wyróżnić:

- Zdobienie podszkliwe
- Zdobienie naszkliwe

Zdobienie podszkliwe realizuje się przez nanoszenie farby szkliwa barwnego na czerep, a następnie pokrywanie całości szkliwem przezroczystym. Metoda ta wymaga jednokrotnego wypalania i zapewnia dobrą jakość powierzchni, i nie stwarza ograniczeń w stosowaniu barwników trujących takich jak kadm. Wadą jest wąska paleta barw.

Zdobienie naszkliwe realizuje się przez nanoszenie farby na poszkliwioną już wcześniej powierzchnię i dodatkowe wypalanie w temperaturze z zakresu 600-850°C. Wymaga stosowania niskotopliwych szkielek, ale zapewnia szeroką skalę barw i często ciekawą fakturę powierzchni.

Sam proces nakładania szkliwa wiąże się z wieloma zawiłościami technicznymi. Dla lepszego zrozumienia fizycznych i chemicznych zjawisk zachodzących w czasie tego procesu należy poznać kilka terminów:

Czepność (zwana lepkością)

W języku angielskim są osobne nazwy – lepkość – viscosity, czepność – adhesiveness. Nas w procesie szkliwienia interesuje jak szkliwo przyczepi się do biskwitu. Jak się do niego przyklei. Należy pamiętać również, iż czepność (kleistość) nie zawsze jest bezpośrednio związana z gęstością.

Napięcie powierzchniowe

Zjawisko fizyczne występujące na styku powierzchni cieczy z ciałem stałym, gazem lub inną cieczą, dzięki któremu powierzchnia ta zachowuje się jak sprężysta błona.

Przyczyną istnienia napięcia powierzchniowego są siły przyciągania pomiędzy molekułami cieczy.

Wysokie napięcie powierzchniowe oznacza, że siły spójności (kohezji) są większe niż siły przylegania (adhezji).

Adhezja wynika z oddziaływań międzycząsteczkowych stykających się substancji. Granicznym przypadkiem odróżniającym adhezję od reakcji chemicznej jest powstanie w łączonej warstwie nietrwałych wiązań chemicznych.

Kohezja, to ogólna nazwa zjawiska stawiania oporu przez ciała fizyczne, poddawane rozdzielaniu na części. Jej miarą jest praca potrzebna do rozdzielenia określonego ciała na części, podzielona przez powierzchnię powstałą na skutek tego rozdzielania.

Właściwości

Hydrofobowość, to skłonność cząsteczek chemicznych do odpychania od siebie cząsteczek wody. W ujęciu makroskopowym hydrofobowość to właściwość powierzchni materiału polegająca na niezwilżalności przez wodę.

Hydrofilowość to skłonność cząsteczek chemicznych do łączenia się z wodą. Łatwa zwilżalność.

Proces szkliwienia – nakładanie szkliwa

Tworząc szkliwo – ten wyżej opisany koloid, należy doprowadzić do jego właściwego “przyłgnięcia” do ścianek biskwitu. Na tym etapie możemy wyobrazić sobie już pierwsze błędy, które możemy popełnić szkliwiąc naszą pracę. Szkliwo jako koloid wodny słabo lub wcale nie będzie chciał przyłgnąć do powierzchni hydrofobowych zanieczyszczonych substancjami hydrofobowymi (np. duża grupa krzemianów, niektóre tlenki, kurz, tłuszcze itd.) Nie ma dobrego przylegania – pojawiają się wady powierzchni szkliwa po wypale. Biskwit należy oczyścić, najlepiej wymyć przed szkliwieniem.

Proces suszenia poszklwionego biskwitu

W zasadzie można by uznać, iż po wyschnięciu szklwa nie mamy już koloidu. Mamy teraz do czynienia z tzw. areożelem – układem, w którym ośrodkiem rozpraszającym jest ciało stałe a rozpraszonym powietrze i/lub para wodna. Najważniejsze aby teraz nie uszkodzić tej struktury, gdyż każdy odprysk to wada szklwienia. Prawdą jest, iż roztopione szklwo może się rozpuścić i wadę zniwelować. Może, ale nie musi.

Proces wypału

Jeżeli osiągnęliśmy już stan, w którym wyschnięte szklwo dobrze przylega do biskwitu, można rozpocząć wypał. Osiągamy temperaturę powyżej 700-800 C. Szklwo rozpoczyna proces upłynniania. To na co należy zwrócić uwagę to fakt, że roztopione szklwo to też koloid. W początkowej fazie szklwo jest koloidem cząstek stałych, substancji topniejących w wyższych temperaturach (tych, które jeszcze nie uległy stopieniu) w płynnej masie substancji, które już stopieniu uległy. Warto pamiętać, że tak właśnie przebiega proces szczególnie w przypadku kompozycji własnych szkliw. Niewłaściwe bowiem dobranie temperatur topnienia składników szklwa może spowodować jego płynięcie w niewłaściwym przedziale temperatur.

Kolejnym aspektem jest napięcie powierzchniowe stopionego szklwa i wynikające z niego zdolności zwilżania biskwitu (zarówno powierzchni jak i mikroporów). Niższe napięcie powierzchniowe szklwa umożliwia wnikanie ciekłego, roztopionego szklwa w strukturę biskwitu i zwiększa odporność czerepu po wypale. Duże napięcie powierzchniowe roztopionego szklwa może prowadzić i często prowadzi do powstania efektu zbiegania się szklwa. Objawia się to efektem odślaniania się „nie poszklwionej” powierzchni czerepu. Taki efekt jest wynikiem tego, że siły wzajemnego przyciągania się cząsteczek szklwa są większe niż siły kohezji szklwo-powłoka szklwiona. To dokładnie jak efekt zbiegania się kropeł oleju na wilgotnej powierzchni. Jeszcze nikomu nie udało się „rozpuścić” oleju w wodzie przez rozcieńczanie (dolewanie wody). Dopiero dodanie płynu do naczyń (obniżenie napięcia powierzchniowego) powoduje, że tłuszcz zaczyna się „mieszać” z wodą. To ten sam mechanizm.

Mam nadzieję, że powyższy wykład ułatwi wam zmagania z pracownianymi szklwami.