

Tlenki

Dzisiejszy artykuł jest przeznaczony tylko dla grupy dorosłej. Młodzież młodsza również, oczywiście, może przeczytać, ale lojalnie uprzedzam, że to grozi zaśnięciem z nudów. Tekst jest dla wielbicieli chemii oraz tych pasjonatów ceramiki, których nie do końca przekonuje zakaz oblizywania pędzla przy użyciu tlenków i zdmuchiwanie nadmiaru tlenu z pracy. Zapewne z zainteresowaniem przeczytają go również ci z was, którzy marzą o własnych eksperymentach ceramicznych, a także dociekliwi albo po prostu ciekawscy.

Zacznijmy od podstawowego wzoru: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. W tej postaci wygląda obco? A to przecież dobrze wam znana glina, czyli mieszanina uwodnionego tlenku glinu i tlenku krzemu. W czystej postaci nie miewamy z nią do czynienia. O jej właściwościach decydują bowiem dodatki. To one wpływają na temperaturę wypału. Od nich zależy kolor i odcień ceramiki. A te dodatki, to również tlenki. W pierwszym odcinku poznamy tlenki, które mają decydujące znaczenie w procesach wypału gliny i szkliva. Drugi odcinek będzie poświęcony barwieniu.

Tlenek krzemu SiO_2 , zwany niekiedy krzemionką jest podstawowym składnikiem w ceramice.

Występuje oczywiście jako podstawowy składnik gliny, ale stanowi często również podstawowy składnik szklivi (40-80% wagowo). Czasami nazywany jest w ceramice „bazą szklivną” ze względu na fakt, iż jest odpowiedzialny za tworzenie powłoki szkliva. W zasadzie w formie szkliva zwykle nie jest toksyczny ale w stanie pyłu, proszku (szkliva) jest niezwykle szkodliwy powodując nieodwracalne uszkodzenia układu oddechowego człowieka. Tlenek krzemu posiada śladowe zdolności tworzenia koloru. Jest raczej substancją odpowiedzialną za tworzenie efektu matowienia.

Dość istotnym czynnikiem, ważnym w procesie tworzenia szkliva jest granulacja (wielkość ziaren szkliva, czyli rozdrobnienie). Pojęcie mesh – to miara wielkości oczek sit do przesiewania materiałów. Jest również międzynarodową jednostką granulacji. Im większa wartość mesh, tym większe rozdrobnienie, czyli mniejsze ziarna.

Rozdrobnienie mesh cząstek krzemionki w szklivach wynosi 325 (tj. ok 28 μm) – drobniejsze cząstki powodują, że szkliva transparentne są bardziej przejrzyste – powoduje to jednak ich płynięcie oraz czasami efekt crawlingu (zbiegania się w krople, tworzenie nieposzklivionych miejsc). Granulacja wcześniej stosowana mesh 200 (tj. ok 80 μm) powodowała, że szkliva były bardziej stabilne ale bardziej matowe.

Tlenek krzemu ma temperaturę topnienia w okolicach 1700 °C. Należy jednak pamiętać o silnych właściwościach eutektycznych mieszanin tlenków (obniżenie punktu topnienia mieszanin). Sama krzemionka występuje w kilkudziesięciu odmianach. Z punktu widzenia chemicznego jest to ta sama substancja. Różna jest jednak jej struktura (uporządkowanie wiązań chemicznych, struktura fizyczna). W ceramice mamy najczęściej do czynienia z trzema podstawowymi postaciami: w szklivach- szkła, kwarcu krystalicznego oraz krystobalitem występującym w glinie. Tlenek krzemu odpowiada za zwiększenie twardości i wytrzymałości wypalonego wyrobu. Zapewnia również podwyższenie odporności na oddziaływanie roztworów kwaśnych.

Tlenek glinu (aluminium) Wzór chemiczny Al_2O_3 . Temperatura topnienia 2050 °C. Bardzo istotny składnik wyrobów ceramicznych. Należy do grupy najbardziej ulubionych przez ludzi tlenków. Jego zastosowanie jest bardzo szerokie. Bywa ozdobą damskich dekoltów, gdy występuje w postaci szafirów i rubinów. Jest składnikiem kremów i pudrów przeciwsłonecznych. Panowie znają go w postaci korundu stosowanego w tarczach i materiałach szlifierskich. Korund jest bowiem jednym z

najtwardszych stabilnych materiałów ściernych. Tlenek glinu w postaci sprasowanych kul jest również wykorzystywany w ceramice jako wkład młynków kulowych do rozdrabniania innych tlenków. A co bardziej istotne dla ceramików - tlenek glinu jest silnym stabilizatorem szkliv. Stabilizuje strukturę szkliva (jego zwartość i lepkość) w fazie płynnej (po stopieniu). Służy do kontrolowania temperatury płynięcia szkliva. Po wystygnięciu szkliva dodatek tlenku odpowiada za twardość i wytrzymałość powłoki szklwiącej. Tlenek glinu wpływa negatywnie na właściwości barwiące innych tlenków. Duży dodatek tlenku glinu powoduje, że kolory szarzeją, matowieją, blakną.

Nie zaleca się stosowania tlenku glinu w dużych ilościach, w czystej formie, jako dodatku do glin i szkliv. Tlenek glinu jest nierozpuszczalny i trudnorozpraszalny w wodzie. Jeśli jest potrzeba dodaje się go w formie substancji zawierającej jego duże ilości. To np. kaolin, skalenie, cyjanit (kyanit).

Należy pamiętać o wielkiej szkodliwości tlenku glinu, ale tylko w postaci pyłu, jako substancji wdychanej.

Tlenek wapnia Wzór chemiczny CaO . Tlenek z grupy tlenków alkalicznych. Posiada silne właściwości higroskopijne. Potocznie nazywany wapnem palonym. W kontakcie z wodą wydziela ogromne ilości ciepła i staje się wapnem gaszonym - wodorotlenkiem wapna - Ca(OH)_2 . W tej postaci jest silnie żrący. Temperatura topnienia tlenku wapnia to 2570°C . Tlenek wapnia jest chyba najczęściej stosowanym topnikiem dla szkliv o temperaturze topnienia powyżej 1100°C (od stożka nr 1 w górę) ze względu na jego niezawodność. Zawartość tlenku wapnia nadaje powłokom szklwionym wytrzymałości, twardości i zwiększa ich odporność na substancje kwaśne. Większa zawartość tlenku wapnia w szklwie (pow. 30%) w przypadku płynięcia szkliva daje efekt płynących strumyków. Dodatek, zwłaszcza większych ilości tego tlenku, powoduje efekt matowienia szkliva. Ta właściwość wykorzystywana jest w przypadku tworzenia efektów szkliv temmoku.

Tlenek magnezu Należy do grupy tlenków alkalicznych. Wzór chemiczny MgO . Tworzy eutektyki z innymi tlenkami. Jest to niezwykle ważne z uwagi na fakt, iż ten tlenek posiada jedną z najwyższych temperatur topnienia spośród tlenków ok. 2800°C . Szczęśliwie jako topnik zaczyna działać już w temperaturze powyżej 1170°C (stożek nr $5\frac{1}{2} - 6$, szkliva średniotemperaturowe). Powyżej tej temperatury jego właściwości jako topnika stale wzrastają. Tlenek magnezu w postaci proszku posiada stosunkowo niewielką toksyczność. Jest słabo rozpuszczalny w wodzie, choć rozpuszczalność zwiększa się wraz ze wzrostem kwasowości roztworu. Tlenek ma umiarkowany wpływ na kolor szkliva. Odpowiada za efekt kryjący. W mieszaninach z tlenkiem cyny daje efekt ładnego białego szkliva kryjącego. Używany jest do tworzenia charakterystycznych efektów matowych znanych pod nazwami matu magnezowego, maślanego lub tłustego. Bardzo często używany w zestawieniu z tlenkami kobaltu. Używany do tworzenia szkliv o odcieniu lawendowym do fioletowego. W mieszaninie z tlenkiem miedzi daje przyjemny różowy efekt. Posiada bardzo mały współczynnik temperaturowy rozszerzalności i skurczu. Zmniejsza lub eliminuje harysowanie (inaczej crackle effect). Może wywoływać efekt crawlingu i powstawanie dziurek w szklwie (efekt pinholing). Pośrednie źródła tlenku magnezu to talk, dolomit i węglan magnezu.

Tlenek sodu Wzór chemiczny Na_2O . Temperatura topnienia powyżej 850°C . Interesującą cechą tego tlenku jest zdolność do zmniejszania skłonności szkliv do wytrącania osadów. Tlenek sodu powoduje też obniżenie lepkości szkliv i zmniejsza ich napięcie powierzchniowe. Powoduje to, iż jego dodatek, zwłaszcza w większych ilościach powoduje efekt płynięcia szkliva. Posiada duży współczynnik rozszerzalności oraz skurczu co powoduje zwiększenie efektu pękania szkliva (harysowania, crackle). Niekorzystną właściwością tlenku sodu jako dodatku do szkliva jest zmiękczenie powierzchni

szklawionej po wypaleniu. Staje się ona bardziej podatna na wszelkiego rodzaju zarysowania i mechaniczne uszkodzenia. Zmniejsza też odporność poszklawionej powierzchni na działanie kwasów i detergentów. Pośrednimi źródłami tlenku wapnia są: sól kuchenna (NaCl – chlorek sodu), soda spożywcza (nawęglan sodowy NaHCO_3), popiół sodowy, boraks (uwodniony czteroboran sodowy $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), Gerstley borate – i jego substytuty, skaleń sodowy, sjenit nefelinowy (nepheline syenite), kriolit.

Tlenek potasu Tlenek o bardzo podobnych właściwościach do tlenku sodu. Wzór chemiczny K_2O . Temperatura topnienia ok. 750°C . Występując samodzielnie nie posiada właściwości topnika. Za to w mieszkankach z innymi tlenkami posiada bardzo dobre właściwości jako topnik o właściwościach silnie stabilizujących. Wykorzystywany do kompozycji jasnych błyszczących szklaw. Posiada niską lepkość, obniża napięcie powierzchniowe, dobrze upłynnia szklaw. Podobnie jak tlenek sodu posiada wysoki współczynnik rozszerzalności i skurczu. Uwydatnia harysowanie szklaw. Wzmacnia intensywność barwy szklaw zawierających tlenek kobaltu (barwa niebieska) i węglanu baru z dwutlenkiem manganu (róża). Główne źródło: skaleń potasowy w jego wielu odmianach.

Tlenek fosforu Wzór chemiczny P_2O_5 . Bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie. Obniża lepkość i napięcie powierzchniowe. Wykorzystywany jako składnik bazy przy tworzeniu szklaw. Posiada wysoki współczynnik rozszerzalności i skurczu. W kombinacji z tlenkami magnezu i żelaza stanowi podstawowy składnik szklaw barwy czerwonej. Stanowi jeden z głównych składników popiołu kostnego i sztucznego popiołu kostnego (składnik szklaw znany pod nazwą TCP - Fosforanu trójwapniowego $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Wykorzystywany jako dodatek przy tworzeniu wielu kolorowych szklaw.

Tlenek cynku Wzór chemiczny ZnO . Tlenek metalu. Posiada bardzo ograniczone właściwości topnika ze względu na temperaturę topnienia $1920\text{--}1930^\circ\text{C}$. Przy wypale redukcyjnym zamienia się w cynk, który topi się w temperaturze ok 420°C a już w 950°C odparowuje. Dlatego stosowany jest w warunkach wypałów oksydacyjnych. Uwaga: Opary cynku są silnie toksyczne. Należy go unikać.

Tlenek cyny Wzór chemiczny SnO_2 . Temperatura topnienia ok 1150°C . Nie jest toksyczny. Posiada wysoki współczynnik rozszerzalności i skurczu. Powoduje zmniejszenie przezroczystości, matowienie szklaw. W wysokich temperaturach jak i w atmosferze redukcyjnej traci swoje właściwości zmętniające i tworzy szorstkie, szare powierzchnie. Posiada najsilniejsze właściwości matowienia szklaw. Może być dodawany w ilości od 1 do 15%. Te właściwości, znane od dawna, powodowały powszechne wykorzystanie tlenku cyny jako składnika szklaw niskotemperaturowych dających przyjemne odcienie bieli. W kombinacji z tlenkami koloryzującymi miedzią i chromem tlenek tworzy czerwienie i róża.

Tlenek boru Wzór chemiczny B_2O_3 . Tlenek boru topi w całości w temperaturze ok 700°C choć proces topnienia zaczyna się już powyżej 300°C . Tlenek boru występuje w szklawach w podwójnej roli jako topnik i jako element bazy szklaw. Posiada właściwości obniżające lepkość i napięcie powierzchniowe. Odznacza się niskim współczynnikiem rozszerzalności i skurczu. Ze względu na niską temperaturę topnienia jest idealną substancją zapobiegającą efektowi harysowania podczas niskotemperaturowych wypałów redukcyjnych. Przekroczenie pewnej proporcji (innej w przypadku każdego szklaw) może spowodować efekt odwrotny od zamierzonego. Harysowanie gwałtownie wzrośnie. Ponieważ mieszaniny tlenków są eutektykami, tlenek boru używany jest jako składnik bardzo silnie obniżający temperaturę topnienia szklaw. Z chemicznego punktu widzenia silne właściwości tlenku boru jako topnika wynikają z faktu, iż bor umożliwia oddziaływanie innych

składników i powoduje zmniejszenie siły oddziaływania wiązań krzemu - aż do ich rozerwania. Powoduje to upłynnienie szkliwa (szkła w szkliwie) i silne obniżenie jego lepkości. Ponadto działając na podobnej zasadzie, jako dodatek, tlenek boru (w różnych postaciach) powoduje obniżenie temperatury wypału szkliw przeznaczonych dla wypałów wysokotemperaturowych (stożki 9 i 10 temperatury wypału 1220-1250 °C) do poziomu okolic stożka 6 – wypały średniotemperaturowe. W swojej roli bazy szkliwa tlenek boru zwiększa wytrzymałość wypalonego szkliwa i stąd jego powszechne wykorzystanie jako składnika szkliw niskotemperaturowych. Źródłem boru (tlenku boru) w szkliwach jest najczęściej kompleks boranowy znany pod nazwą Gerstley borate lub jego substytuty. Często stanowi nawet do 50% składu szkliwa. Pozostałe źródła boru to kolemanit, ulexyt, boraks, kwas borny.

Tlenek litu Wzór chemiczny Li_2O . Tlenek litu choć sam nie powoduje zabarwienia gliny i szkliwa, wykazuje jednak cechy wzmacniania intensywności działania innych kolorantów. Temperatura topnienia – okolice 800 °C. Wykazuje najsilniejsze właściwości jako topnik, pośród wszystkich tlenków. Obniża również temperaturę topnienia szkliw. Dodatek 1-2% tlenku może obniżyć temperaturę wypału szkliwa o jeden stożek. W sytuacjach gdy musimy wzmocnić wytrzymałość lub twardość szkliwa, tlenek litu bywa nieoceniony. Gdy nie można już dodać więcej substancji stabilizujących (ze względu na wywołanie wzrostu temperatury pracy danego szkliwa), można dodać niewielką ilość tlenku litu, co obniży temperaturę topnienia szkliwa. Umożliwi to zwiększenie możliwości dodania stabilizatorów takich jak alumina, krzemionka lub tlenek wapnia, celem kompensacji temperatury topnienia do poziomu podstawowego. Osiągamy tutaj jednak równocześnie wzrost wytrzymałości szkliwa. Tlenek litu posiada bardzo niski współczynnik skurczu i rozszerzalności. Ta właściwość pozwala również kompensować niekorzystne właściwości innych tlenków. Pośrednim źródłem tlenku litu jest węglan litu, petalit, spodumen. Substancje zawierające lit bywają silnie toksyczne.

Tlenek baru Wzór chemiczny BaO . Temperatura topnienia ok. 1930 °C. Stanowi mocny topnik dla szkliw wysokotemperaturowych, szczególnie w mieszaninach z borem. Tlenek baru ma umiarkowany współczynnik rozszerzalności i skurczu oraz średnie napięcie powierzchniowe. Cechuje go jednak duża lepkość. Szkliwa z dodatkiem tlenku baru wykazują dużą odporność i twardość. Wykorzystywany jest w produkcji szkliw krystalicznych, zwłaszcza szkliw matowych i satynowych. Z tlenkiem miedzi i kobaltu daje żywe, bardzo intensywne kolory. Szkliwa zawierające tlenek baru nie nadają się do wykorzystania w przedmiotach użytkowych ze względu na dużą toksyczność. Historycznie pochodne baru były wykorzystywane były do produkcji trucizn. Obecnie unika się stosowania tlenków i soli baru w ceramice ze względu na możliwość zastąpienia tych substancji pochodnymi strontu.

Tlenek strontu Wzór chemiczny SrO . Ma właściwości bardzo podobne do tlenków wapnia i baru. Choć jego temperatura topnienia to 2430 °C, to cechy dobrego topnika pojawiają się w okolicach 1090 °C. Ponieważ posiada szeroki zakres temperatury topnienia, poszerza również zakres temperaturowy szkliw, w których jest zawarty. Nadaje twardości i odporności szkliwom. Efekt wzmacniania koloru ma podobny do tlenku baru, choć nieco słabszy. Zaletą jest zdolność tworzenia szkliw intensywnie błyszczących. Tlenek strontu posiada współczynniki lepkości i napięcia powierzchniowego na średnim poziomie. Współczynnik rozszerzalności i skurczu na poziomie umiarkowanie wysokim. Pośrednim źródłem tlenku strontu jest węglan strontu.

Tlenek tytanu Wzór chemiczny TiO_2 . Temperatura topnienia 1830 °C. Ma średnie współczynniki rozszerzalności i skurczu. Na poziomie średnim jest jego napięcie powierzchniowe. Tlenek tytanu cechuje bardzo wysoka lepkość. Czasami może to prowadzić do usztywniania szkliwa. Dość ciekawy jest wpływ zawartości tlenku tytanu w szkliwie na intensywność kolorantów. Przy dodatku poniżej 2% - intensyfikuje kolory. W zakresie 2-5% tworzy efekt marmurkowy. Powyżej 5 do 20% przygasa kolory i czyni powierzchnię szkliwa bardziej matową. Tlenek tytanu wykorzystywany jest przy tworzeniu szkliv makrokryształicznych. Pośrednim źródłem tlenku tytanu są rutyl i ilmenit.

Tlenek cyrkonu Wzór chemiczny ZrO_2 . Bardzo wysoka temperatura topnienia ok 2700 °C. Dodatek 1 - 15% tlenku do szkliwa pozwala osiągnąć efekt matowy. Cząsteczki pozostają nierozpuszczone i zawieszone w szkliwie. Dodatek tego tlenku wzmacnia i usztywnia strukturę szkliwa. Tlenek posiada bardzo wysokie napięcie powierzchniowe i bardzo dużą lepkość. Jednak jego współczynniki skurczu i rozszerzalności są bardzo niskie.

Tlenek antymonu Wzór chemiczny Sb_2O_3 . Temperatura topnienia 650 °C. Właściwości zmętniające, matujące oraz odbarwiające.

Tlenek ołowiu Kiedyś jeden z najczęściej wykorzystywanych tlenków. Obecnie wycofany z zastosowań ceramicznych ze względu na swoją toksyczność.

Tlenek bizmutu Wzór chemiczny Bi_2O_3 . Temperatura topnienia 817 °C. Stanowi bardzo efektywny zamiennik tlenku ołowiu.