

BARWIENIE SZKŁA CZ. 2

Stefan Sękowski

TEKST ŚREDNIO TRUDNY

METODY TECHNIK

Na wstępie przypominamy, że poprzednim razem opisaliśmy surowce i składy lakierów stosowanych do zdobienia szkła. Powiedzmy sobie otwarcie, chemii w ścisłym tego słowa znaczeniu było tam niewiele, a trwałość otrzymywanych powłok - nie najlepsza.

Natomiast w bieżącym odcinku pragniemy zapoznać Czytelnika z inną, tym razem już trwałą metodą barwienia szkła. Jednocześnie zetkniemy się z całym cyklem często skomplikowanych reakcji fizykochemicznych.

Ową trwałą metodą powierzchniowego barwienia szkła jest tzw. lazurowanie.

O LAZUROWANIU OGÓLNIE

Lazurowanie to metoda barwienia szkła polegająca na nadaniu pewnego zabarwienia wyrobom gotowym i już wykończonym, np. wazonom, kieliszkom, szklankom. Najczęściej są to barwy żółta lub pomarańczowa, a więc bursztynowe, rzadziej czerwona, a więc rubinowa, i czarna.

Zabarwiona może być albo cała powierzchnia przedmiotów, albo jej dowolnie dobrane części.

Lazurowanie nazywamy też dyfuzyjnym barwieniem szkła, ponieważ podczas ogrzewania szkła pokrytego odpowiednimi solami metali następuje migracja, czyli właśnie dyfuzja barwnych cząstek soli w masę szkła, albo jeszcze inaczej - wnikanie.

Metoda ta podobna jest zresztą do malowania szkła. Różni się głównie tym, że barwna warstwa w szklach lazurowanych nie jest nałożona na powierzchnię szkła, jak to jest przy malowaniu, ale zabarwiona zostaje intensywnie bardzo cienka warstewka powierzchniowa. Zaletą lazurowania jest to, że zabarwiona w dowolnym miejscu przedmiotu szklanego warstewka szkła jest bardzo cienka i równomierna. Umożliwia to łatwe częściowe jej usunięcie przy rytowaniu precyzyjnych wzorów lub ich trawieniu kwasami.

Barwna warstwa kryje też w pewnym stopniu wady samej masy szklanej. Wadą lazurowania jest ograniczona ilość barw, pewne trudności wykonania i duży koszt szczególnie otrzymywania czerwonego zabarwienia.

Lazurowanie szkieł na żółto i pomarańczowo, a więc bursztynowo, znane było we wczesnym średniowieczu i jest prawdopodobnie wynalazkiem szklarzy arabskich. Sposób ten został jednak zapomniany i lazurowanie szkła na żółto zostaje ponownie wynalezione dopiero ok. r. 1820 w Czechach. W tym samym kraju wynaleziono kilka lat później lazurę rubinową. Lazurowanie, oczywiście tylko w ogólnym zarysie, polega na pokrywaniu szkła pastami wykonanymi z soli metali, które zawierają związki określonych metali. Następna faza to ogrzanie wyrobu w odpowiednich warunkach do temperatury bliskiej temperaturze mięknięcia szkła. W ten sposób stworzonych warunkach zawarte w pa-

cie metale przenikają, migrują do warstwy powierzchniowej szkła i odpowiednio ją zabarwiają.

Dotychczas w praktyce przemysłowej stosowane są do tego celu związki srebra (do lazury bursztynowej) i związki miedzi (dla uzyskania lazury rubinowej i czarnej). Dla niektórych celów stosowane są również związki obu wymienionych metali razem. Powodzeniem zakończyły się też próby stosowania związków wana-du dla uzyskania żółtego zabarwienia szkła.

O LAZUROWANIU TEORETYCZNIE

W tym miejscu kilka słów poświęcimy procesom fizykochemicznym zachodzącym podczas lazurowania. Podczas ogrzewania szkła, pokrytego już pastą, w skład której wchodzi związek srebra albo miedzi i substancji pomocniczej, np. ochry, glinki czy szamotu, z krzemionów w warstwie powierzchniowej szkła powstają aktywne jony sodu Na^+ . Dyfundują one do pasty pokrywającej szkło.

Podobnie zresztą zachowują się obecnie w innych gatunkach szkła jony potasu, K^+ , choć są one znacznie mniej aktywne. W tym samym czasie zawarte w paście związki srebra albo miedzi ulegają rozpadowi, czyli dysocjacji. Powstające jony srebra Ag^+ lub miedzi Cu^+ dyfundują z pasty do szkła i zajmują miejsca opuszczane przez jony sodu lub potasu. W tym miejscu trzeba pamiętać, że wielkość jonów srebra i sodu jest prawie taka sama.

O LAZUROWANIU SREBREM

Przenikające do szkła jony srebra redukują się w nim do atomów, do czego przyczyniają się walnie znajdujące się w szkle substancje o właściwościach redukujących, a więc związki żelaza, arsenu, węgla, siarki i inne.

W temperaturze 500-600°C atomy srebra po pewnym czasie skupiają się i tworzą cząstki o wielkości koloidalnej, a więc 10-100 mikrometrów. Koloidalna zawiesina w szkle powoduje, po pierwsze, na skutek dyfrakcji, selektywną absorpcję światła i to właśnie uwiadcza się zabarwieniem. Pochłaniane są promienie o falach krótkich, od około 450 nanometrów, aż do nadfioletowych włącznie. Pochłanianiu ulegają więc widzialne promienie fioletowe, granatowe i niebieskie. Wszystkie inne promienie o falach dłuższych niż 450 nanometrów są przepuszczane łącznie z promieniami podczerwonymi. W skutek takiej absorpcji szkła uzyskują barwę żółtą z większym lub mniejszym odcieniem pomarańczowym, a przy większej ogólnej pochłanialności światła - barwę brunatną lub brązową. W zależności od wysokości temperatury, do której ogrzewa się szkło, i w zależności od czasu przetrzymywania go w tej temperaturze, jony srebra przenikać mogą do

szkła na głębokość od 0,01 aż do 0,5 milimetra. Stężenie srebra w takiej warstwie szkła wynosi ok. 1%. Przechowywanie szkła zbyt długo w wysokich temperaturach powodują koagulację koloidu srebra. W miarę zwiększania się cząstek srebra w szkłe, żółta barwa przybiera odcień bardziej pomarańczowy. Gdy cząstki stają się zbyt duże (ok. 100 mikrometrów), zwiększa się pochłalność światła i barwa przechodzi w brunatną, brązową, a nawet widoczne jest wyraźne zmętnienie szkła. W zasadzie srebrem można lazuruwać szkła o dowolnym składzie chemicznym. Nie można jednak zapomnieć, że zawartość pewnych tlenków ma duży wpływ na zachodzące procesy. Największy wpływ na skuteczność lazurwania wykazuje ilość Na_2O w szkłe. Im jest ona większa, tym szybciej i skuteczniej dyfunduje srebro do szkła. Szkła potasowe, niezawierające w ogóle Na_2O , bardzo trudno poddają się lazurwaniu. Stąd płynnie konkretny wniosek, że najłatwiej można lazuruwać srebrem wyroby ze zwykłego szkła, czyli sodowego.

O LAZUROWANIU PRAKTYCZNIE

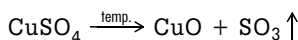
Aby teraz przybliżyć teorię do praktyki, wykonajmy takie doświadczenie:

W pomieszczeniu przyciemnionym albo przy świetle czerwonym, 0,5g mokrego, świeżo strąconego chlorku srebra AgCl mieszamy na papkę z taką samą ilością drobno przesianej suchej gliny. Tak powstałą pastę nakładamy na koniec bagietki albo rurki szklanej i suszymy w temperaturze 30-40°C, np. w piekarniku. Gdy pasta już wyschnie, rozpoczynamy bardzo powolne, stopniowe ogrzewanie. Po około 10 minutach wolno nam jest uzyskać już temperaturę ciemnoczerwonego żaru, czyli około 500-550°C. W tej temperaturze musimy teraz przetrzymać bagietkę lub rurkę przez 15 minut. Uwaga: następujące teraz studzenie musi się odbywać równie powoli jak poprzednie ogrzewanie. Gdy nasz przedmiot uzyska już z powrotem temperaturę pokojową, pod strumieniem wody zmywamy szczotką resztki pasty i, jeśli wszystko było wykonane prawidłowo, delektujemy się bursztynową barwą szkła.

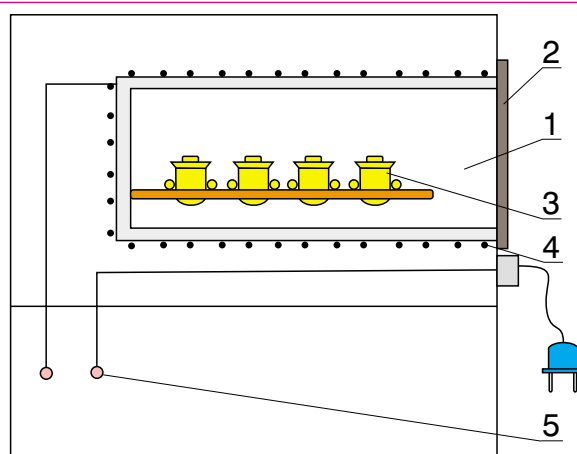
O LAZUROWANIU MIEDZIĄ

Zanim podamy przepisy wykonawcze i recepty na pasty, zapoznajmy się jeszcze z drugim rodzajem lazurwania szkła - lazurwaniem za pomocą związków miedzi.

Sam mechanizm lazurwania miedzią jest podobny do poprzednio opisanego lazurwania srebrem, ale ma więcej faz przejściowych. Do pasty, którą pokrywana jest przy lazurwaniu powierzchnia szkła, dodaje się siarczan miedzi CuSO_4 . Przy ogrzewaniu szkła powleczonego taką pastą następuje dysocjacja siarczanu zgodnie z równaniem:



I teraz w wyniku dalszych reakcji powstają jony miedzi jednowartościowej Cu^+ . Ona to właśnie dyfunduje do szkła na miejsce opuszczone przez jony metali alkalicznych, czyli sodu albo potasu, które dyfundują ze szkła do substancji zawartej w paście. Po tym procesie szkło pozostaje z zasady bezbarwne, ponieważ jednododatnie jony miedzi Cu^+ nie powodują absorpcji



Elektryczny piec muflowy przydatny do lazurwania i ryzowania szkła

- | | |
|---------------------------------|------------------------------|
| 1. Komora | 4. Oporowe uzwojenie grzejne |
| 2. Pokrywa | 5. Gniazdo elektryczne |
| 3. Ogrzewane przedmioty szklane | |

światła. Występujące w szkłe słabe zielonkawe zabarwienie pochodzi od tego, że pewna część jonów Cu^+ utlenia się w szkłe do jonów Cu^{2+} , a dwudodatni jon miedzi powoduje niebieskozielone zabarwienie szkła. Dopiero powtórne ogrzewanie szkła do temperatury bliskiej temperaturze mięknięcia i to w atmosferze silnie redukującej powoduje redukcję jonów Cu^+ do atomów miedzi Cu . Dalsze przetrzymywanie szkła w tej temperaturze powoduje skupienie się atomów w cząstki o wielkości 10-100 mikrometrów, które tworząc w szkłe koloidalną zawiesinę miedzi, powodującą właśnie wiśniowoczerwone zabarwienie. Niezależnie od składu chemicznego pasty, a więc niezależnie, czy będziemy prowadzili lazurwanie szkła srebrem, czy też miedzią, tok postępowania jest w zasadzie taki sam i składa się z następujących czynności:

1. sporządzenie odpowiedniej pasty
2. nanoszenie pasty na przedmiot zdobiony
3. suszenie pasty na przedmiocie
4. ogrzewanie wyrobów
5. studzenie przedmiotu
6. zmywanie resztek pasty i suszenie wyrobu

1. Sporządzanie past

a. lazurwanie srebra

W skład pasty wchodzi związki srebra i wypełniacz - substancja dealkalizująca oraz środki uplastyczniające oraz wiążące. W zasadzie jako związki srebra mogą być do tego celu użyte: azotan, chlorek, węgiel lub tlenek srebra. Najlepsze rezultaty otrzymuje się przy użyciu świeżo strąconego chlorku srebra AgCl .

W charakterze substancji wypełniającej (dealkalizatora) używa się szamotu, orchy, kaolinu lub żółtej glinki. Materiały te przed użyciem powinny być dobrze wysuszone, sproszkowane i przesiane. Wielkość ziaren substancji wypełniających nie powinna przekraczać 50 mikrometrów.

Do uplastycznienia pasty tak, aby można było nią pokrywać szkło, oraz środków wiążących, a więc spoiw powodujących utrzymywanie się pasty po wyschnięciu na szkłe, używa się albo wodnych roztworów klejowych - gumy arabskiej, dekstyny, syropu cukrowego, albo terpentyny z dodatkiem olejków żywicznych (np. olejku damarowego lub sandaraku).

Do następnego spotkania przy tej samej tematyce - za miesiąc. ●