
PRACE

**Instytutu Szkła, Ceramiki
Materiałów Ogniotrwałych
i Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Glass, Ceramics
Refractory and Construction Materials

Nr 2

ISSN 1899-3230

Rok I

Warszawa–Opole 2008

DANUTA CHMIELEWSKA*
MAŁGORZATA MARECKA**

Opracowanie warunków wytwarzania emalii do dekorowania listew i płytek z tafli szklanej

W artykule omówiono badania i sposób wytwarzania emalii do dekorowania płytek i listew z tafli szklanej, ze szczególnym uwzględnieniem syntezy bez-
ołowiowej bazy topnikowej. Określone zostały warunki syntezy oraz para-
metry fizykochemiczne produktu finalnego wraz z metodami ich oznaczania.

1. Wprowadzenie

Rynek materiałów wykończeniowych, stanowiących uzupełnienie wystroju wewnątrz kuchennych i łazienkowych, jest coraz bardziej zróżnicowany asortymentowo. Oprócz dotychczas stosowanych płytek ceramicznych pojawiły się płytki szklane, a asortyment listew wykończeniowych został wzbogacony o listwy szklane. Pojawienie się na rynku krajowym tego typu produktów pochodzenia zagranicznego zainspirowało krajowych producentów płytek ceramicznych i zakłady obróbki szkła do uruchomienia krajowej produkcji płytek i listew szklanych.

Jednym z problemów, jakie się pojawiły, było zapewnienie łatwo dostępnej bazy krajowych środków zdobniczych.

Dotychczasowe doświadczenia krajowego producenta farb i pigmentów, jakim jest zespół Instytutu Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, upoważniały do podjęcia prac w ramach projektu celowego pn. „Opracowanie i uruchomienie produkcji emalii do dekorowania listew i płytek z tafli szklanej”[1].

Aktualnie produkowane w Instytucie farby, przeznaczone do dekorowania szkła gospodarczego, oświetleniowego i opakowaniowego, wypalane w zakresie temperatur 540÷700°C, nie posiadają wymaganej dla płytek i listew szklanych siły

*Dr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie.

**Mgr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie.

krycia i nie spełniają warunków temperaturowych procesu wypalania w przedziale temperatur $820\pm 860^{\circ}\text{C}$.

Podany zakres temperaturowy wynika z warunków procesu wypalania farby, w którym następuje jednocześnie obtapianie krawędzi płytki lub listwy.

Istotą rozwiązania problemu było opracowanie palety emalii o parametrach topliwości zapewniających możliwość ich wypalania na montażowej stronie płytki lub listwy. Siła krycia opracowanych emalii powinna gwarantować nieprzeświecalność siatki montażowej.

Przystępując do realizacji projektu, założono, że emalie do dekorowania listew i płytek szklanych nie będą zawierały w swoim składzie pierwiastków szkodliwych, takich jak ołów i kadm. Jedyne w celu uzyskania ostrych i intensywnych kolorów: czerwonego, pomarańczowego i żółtego, ciesząc się dużym zainteresowaniem odbiorców, dopuszczono zastosowanie pigmentów inkluzyjnych.

Realizacja badań przemysłowych w niniejszym projekcie została podzielona na cztery zadania.

2. Synteza topników do dekoracji listew i płytek szklanych

Na podstawie doświadczeń własnych i danych literaturowych [2, 3] zaprojektowano składy chemiczne topników mających stanowić bazę dla emalii do dekorowania listew i płytek szklanych. Podstawowym kryterium doboru był współczynnik rozszerzalności cieplnej WRC tafli szklanej, będącej materiałem do produkcji elementów dekoracyjnych. Z informacji uzyskanych od potencjalnych odbiorców emalii wynikało, że współczynnik ten zawiera się w przedziale $85\pm 90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$.

Współczynnik WRC topników odpowiada za prawidłowe współdziałanie farby z podłożem, na które jest ona naniesiona. Właściwy dobór współczynnika eliminuje zjawisko pęknięcia szkła.

Zaprojektowane składy topników miały również zagwarantować taki przebieg procesu topliwości, który zapewnia wyblyszczanie powierzchni farby po wypaleniu i jej odporność termiczną. Przy projektowaniu składów chemicznych topników uwzględniono właściwości poszczególnych tlenków i rolę, jaką spełniają w topniku.

Omówione w artykule tlenki występują w topnikach w różnych ilościach, co powoduje, że topniki mają zróżnicowane właściwości.

Jako podstawowy tlenek szkłotwórczy w topnikach ceramicznych stosowany jest dwutlenek krzemu, charakteryzujący się niskim współczynnikiem rozszerzalności termicznej oraz bardzo wysoką topliwością i lepkością, co jest wynikiem silnych wiązań pomiędzy jonami krzemu i tlenu Si-O. W celu obniżenia

temperatury topienia dwutlenku krzemu należy spowodować rozluźnienie lub zerwanie części wiązań krzemowo-tlenowych i zastąpić je słabszymi wiązaniami M-O (M = metal).

Istotną rolę w tym procesie odgrywają jony alkaliów: sodu, potasu, litu i jony metali dwuwartościowych – wapnia, cynku, magnezu, ołowiu i baru. Wpływają one zarówno na topliwość, jak również na współczynnik rozszerzalności termicznej. Tlenek cynku obniża współczynnik rozszerzalności cieplnej i poprawia odporność chemiczną topników z jego udziałem. W składach topników stosowane są także: fluor, tlenki glinu, cyrkonu i tytanu. Tlenek sodowy znacznie obniża topliwość i lepkość, pogarsza jednak odporność mechaniczną, podnosząc równocześnie współczynnik rozszerzalności termicznej. Podobnie, chociaż nieco słabiej, działa tlenek potasu i litu. Tlenki wapnia, magnezu i cynku wpływają słabiej na topliwość niż sód i potas, ale w porównaniu z alkaliami mają mniejszy wpływ na właściwości mechaniczne i zmniejszają skłonność do pęknięć włoskowatych. W większych ilościach powodują zwykle matowienie powierzchni farby. Tlenek boru silnie obniża topliwość, nadaje połysk, zwiększa twardość i zmniejsza skłonność do pęknięć włoskowatych, zapobiega krystalizacji. Tlenek ołowiu wpływa najsilniej na obniżenie topliwości i lepkości topnika, nadaje połysk, sprzyja dobremu rozplwowi z równoczesnym szerokim interwałem topienia, poprawia intensywność barwy farb, jednak ze względu na silnie toksyczne właściwości dąży się do jego eliminacji z topników ceramicznych. Oddziaływanie tlenku baru jest podobne jak tlenku ołowiu, ale słabsze, ponadto jego większe ilości sprzyjają powstawaniu wad na powierzchni, np. matowych plam. Zastosowanie fluoru silnie zmniejsza lepkość topnika, obniżając jego topliwość, jednak ze względu na silne właściwości toksyczne nie został uwzględniony w projektowanych składach. Tlenek glinu podnosi lepkość i topliwość, poprawia wytrzymałość mechaniczną i chemiczną topnika. Dwutlenki tytanu i cyrkonu zwiększają znacznie odporność chemiczną, jednak przy większych udziałach powodują mącenie topnika.

Uwzględniając wymienione właściwości tlenków, zaprojektowano sześć tlenkowych składów chemicznych topników oraz wyliczono teoretycznie współczynnik rozszerzalności termicznej.

Obecność poszczególnych tlenków w zaprojektowanych składach topników podaje tab. 1.

Przy projektowaniu zestawów surowcowych topników szczególną uwagę zwrócono na sposób wprowadzania do topionego zestawu jonów sodu i potasu.

Z uwagi na ochronę środowiska celowe jest wprowadzanie tych jonów w postaci węglanów. Jednak w przypadku topników TPS-1, TPS-3 i TPS-5 wprowadzenie jonów sodu i potasu w postaci azotanów było niezbędne, aby zapobiec redukcji dwutlenku tytanu. Dwutlenek tytanu wprowadzony w celu poprawy

odporności chemicznej topnika charakteryzuje się dużą skłonnością do redukcji jonów Ti^{+4} do jonów Ti^{+3} , które przyjmują barwę od szarej do czarnej, w zależności od stopnia redukcji, uniemożliwiając zastosowanie zredukowanego topnika jako bazy dla barwnych farb.

T a b e l a 1

Składy chemiczne tlenkowe topników i obliczone wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej WRC

Nazwa tlenku	Symbol chemiczny tlenku	Układ tlenkowy w poszczególnych topnikach					
		TPS-1	TPS-2	TPS-3	TPS-4	TPS-5	TPS-6
Dwutlenek krzemu	SiO_2	+	+	+	+	+	+
Tlenek glinu	Al_2O_3	+	+	-	+	+	+
Tlenek boru	B_2O_3	+	+	+	+	+	+
Tlenek wapnia	CaO	-	-	+	+	+	+
Tlenek sodu	Na_2O	+	+	+	+	+	+
Tlenek potasu	K_2O	+	+	+	+	+	+
Tlenek cynku	ZnO	+	-	+	+	+	+
Tlenek baru	BaO	-	-	-	-	-	+
Dwutlenek cyrkonu	ZrO_2	+	-	+	-	+	+
Tlenek litu	Li_2O	+	-	+	-	+	-
Dwutlenek tytanu	TiO_2	+	-	+	-	+	-
Tlenek magnezu	MgO	+	-	-	-	-	-
Pięcioletek fosforu	P_2O_5	+	-	-	-	-	-
Teoretyczny współczynnik rozszerzalności cieplnej $WRC \times 10^{-7} / ^\circ C$		91,14	94,37	89,30	80,70	93,18	83,43

W celu ustalenia warunków wytapiania topników przeprowadzono szereg prób uwzględniających różne temperatury zasypu zestawu oraz wylewania stopu, jak również zróżnicowane czasy topienia. Topniki wytapiano w tyglach alundowych, w gazowym piecu komorowym dwupalnikowym, w atmosferze utleniającej. Stopione zestawy wylewano do wody w celu sfrytowania, a następnie suszono.

Wszystkie wytopione topniki poddano ocenie wizualnej. Oceniano jednorodność fryty i wielkość otrzymanych granulek. Drobnio sfrytowane topniki świadczą o całkowitym przetopieniu składników.

Po przeprowadzeniu analizy właściwości technologicznych oraz oceny jakościowej wytopionych topników wybrano optymalne warunki topienia dla poszczególnych topników i zestawiono je w tab. 2.

T a b e l a 2

Warunki topienia zestawów topników

Symbol topnika	Temperatura zasypu zestawu [°C]	Temperatura wylewania stopu [°C]	Czas topienia [h]
TPS-1	1 150	1 380	3,0
TPS-2	1 150	1 380	3,0
TPS-3	1 100	1 350	2,0
TPS-4	1 150	1 380	3,0
TPS-5	1 100	1 340	2,0
TPS-6	1 150	1380	3,0

Wytopione topniki poddano dwustopniowemu procesowi mielenia na mokro. Jako parametr finalny procesu przyjęto wartość średnicy zastępczej cząstki $D(v, 0.9) \leq 15 \mu\text{m}$. Proces mielenia był kontrolowany metodą dyfrakcji laserowej z zastosowaniem analizatora wielkości cząstek Mastersizer firmy Malvern. Pomiar prowadzono w zawiesinie wodnej w warunkach recyrkulacji. Wyniki przedstawiano z zastosowaniem prezentacji 5OHD.

Dla badanej próby wyznaczano wartości: $D(v, 0.1)$, $D(v, 0.5)$ i $D(v, 0.9)$, które określają:

- $D(v, 0.1)$ – wartość wymiaru cząstki, poniżej której występuje 10% objętości populacji badanej próbki;
- $D(v, 0.5)$ – wartość wymiaru cząstki, poniżej której występuje 50% objętości populacji badanej próbki;
- $D(v, 0.9)$ – wartość wymiaru cząstki, poniżej której występuje 90% objętości populacji badanej próbki.

Aby dokonać oceny wizualnej, zmielone topniki przeprowadzano w formę past sitodrukowych, sporządzanych z udziałem zaprawiacza wodnego ZW-307. Nadruki wykonywano na sitach 100T metodą sitodruku bezpośredniego na kształtkach szklanych o grubości 3 mm. Nadrukowane topniki wypalano na kształtkach z blachy żaroodpornej w następujących warunkach temperaturowych:

- 820°C – w cyklu 10 min;
- 860°C – w cyklu 10 min.

Jakość powierzchni topnika oceniano wizualnie pod względem przezroczystości, wyblszczenia, ewentualnego występowania zjawiska harysu (pęknięć włoskowatych) oraz takich wad, jak pęcherze lub wtrącenia.

3. Badania fizykochemiczne topników

Wszystkie wytopione topniki poddano badaniom fizykochemicznym w zakresie:

- pomiaru współczynnika rozszerzalności cieplnej WRC – w temperaturach od 25°C do 400°C – odpowiedzialnego za prawidłowe współdziałanie farby z podłożem, na które została naniesiona;
- badania przebiegu procesu topliwości, odpowiedzialnego za wyblyszczanie dekoracji i odporność termiczną;
- badania transparentności, decydującej o zastosowaniu topnika do farb o żywych, intensywnych kolorach lub farb pastelowych;
- badania chemoodporności.

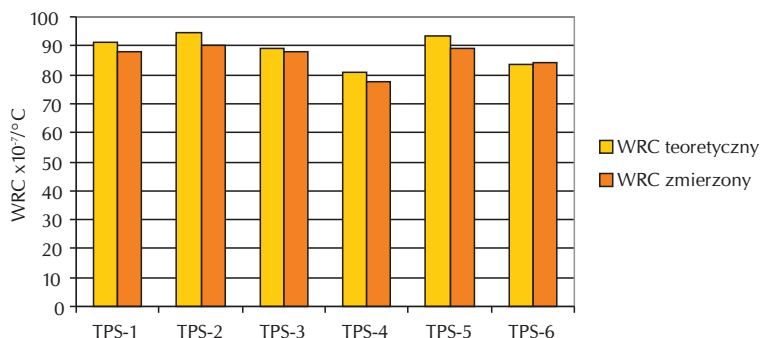
3.1. Wyznaczanie współczynnika rozszerzalności termicznej

Wyznaczanie liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej WRC polega na ogrzewaniu belki wykonanej z topnika (wymiary belki 5 × 5 × 54 mm) ze stałą szybkością (5°C/min) i rejestrowaniu zmian wymiarów liniowych belki w funkcji temperatury. Do pomiarów wykorzystano dylatometr firmy Netzch EP 402, pomiary wykonano w zakresie temperatur 25 ÷ 400°C.

W tabeli 3 przedstawiono wyniki pomiarów współczynników rozszerzalności cieplnej, zamieszczono również obliczone wartości teoretyczne dla poszczególnych topników.

Na rycinie 1 zestawiono teoretyczne i zmierzone wartości współczynników rozszerzalności cieplnej WRC.

Wartości obliczonych teoretycznie współczynników rozszerzalności cieplnej różnią się od zmierzonych maksymalnie o ok. $3 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$. Wartości zmierzonych WRC zawierają się w zakresie podanym przez potencjalnych odbiorców emalii jako współczynnik rozszerzalności cieplnej tafli szklanej, tj. $85 \div 90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$.



Ryc. 1. Zestawienie teoretycznych i zmierzonych wartości współczynników rozszerzalności cieplnej WRC

T a b e l a 3
 Wyniki pomiarów współczynników rozszerzalności cieplnej WRC wraz z obliczonymi wartościami teoretycznymi
 dla poszczególnych topników

Symbol topnika	Zmierzony współczynnik rozszerzalności cieplnej $WRC \times 10^{-7}/^{\circ}C$ w zakresach temperatur [$^{\circ}C$]														Teoretyczny współczynnik rozszerzalności cieplnej $WRC \times 10^{-7}/^{\circ}C$		
	25 ÷ 50	25 ÷ 75	25 ÷ 100	25 ÷ 125	25 ÷ 150	25 ÷ 175	25 ÷ 200	25 ÷ 225	25 ÷ 250	25 ÷ 275	25 ÷ 300	25 ÷ 325	25 ÷ 350	25 ÷ 375		25 ÷ 400	25 ÷ 425
TPS-1	81,61	82,18	82,75	83,22	83,84	84,18	84,78	84,98	85,46	85,88	86,29	86,63	87,10	87,54	88,02	88,55	91,14
TPS-2	83,59	84,16	84,73	85,20	85,82	86,16	86,76	86,96	87,44	87,46	88,27	88,61	89,08	89,52	90,00	90,53	94,37
TPS-3	81,44	82,02	82,59	83,06	83,67	84,02	84,61	84,82	85,30	85,71	86,13	86,47	86,93	87,37	87,86	88,39	89,30
TPS-4	73,41	73,74	74,40	74,79	74,99	75,33	75,53	75,91	76,18	76,50	76,43	76,65	76,94	77,26	77,51	77,88	80,70
TPS-5	76,53	79,49	81,47	82,32	83,32	84,19	84,81	85,44	86,02	86,52	87,05	87,51	88,05	88,61	89,25	89,88	93,18
TPS-6	79,90	80,23	80,89	81,28	81,48	81,82	82,02	82,40	82,67	82,99	82,92	83,14	83,43	83,75	84,01	84,38	83,43

Jedynie w przypadku topnika TPS-4 współczynnik ten jest niższy o ok. 7 jednostek, ale mimo to topnik zakwalifikowano do dalszych badań, ponieważ wiadomo, że na WRC farby, poza topnikiem, znaczący wpływ ma obecność pigmentów.

3.2. Badania przebiegu procesu topliwości

Badanie przebiegu procesu topliwości i wyznaczenie temperatury punktów charakterystycznych przeprowadzono metodą pastylkową. Badanie wykonano w piecu wyposażonym w kamerę wizyjną z układem filtrów, co pozwala na obserwację pastylek w jego wnętrzu i ciągłą rejestrację zmian zachodzących podczas topienia próbki. W trakcie podnoszenia temperatury w piecu w określonym czasie zostają wyznaczone punkty charakterystyczne topliwości.

T a b e l a 4

Wyniki pomiarów topliwości

Punkty charakterystyczne	Topliwość poszczególnych topników [°C]					
	TPS-1	TPS-2	TPS-3	TPS-4	TPS-5	TPS-6
Tr	720	690	640	700	600	730
Tb	745	710	655	740	630	750
Tk	770	740	680	780	650	790
Tpk	810	810	705	800	680	840
Trp	840	830	730	840	710	860

Tr – temperatura mięknięcia (punkt rogów),

Tb – temperatura beczi,

Tk – temperatura kuli,

Tpk – temperatura topnienia (punkt półkuli),

Trp – temperatura płynięcia (rozpływ).

Na podstawie badania przebiegu procesu topliwości stwierdzono, że wszystkie opracowane topniki charakteryzują się temperaturą punktu półkuli niższą od temperatury założonego zakresu wypalania emalii, co, jak wskazuje doświadczenie, powinno zapewniać możliwość ich zastosowania jako baz do syntezy emalii.

3.3. Badania nieprzezroczystości topników

Parametr nieprzezroczystości (*opacity*) wyznaczono instrumentalnie z zastosowaniem spektrofotometru LabScan XE firmy Hunter Lab o geometrii 45°/0, w oświetleniu D₆₅, w warunkach obserwacji 10°, z zastosowaniem szczeliny pomiarowej 1,0". Metoda ta polega na wyznaczeniu współczynnika kontrastu, nazywanego *opacity* lub nieprzezroczystością.

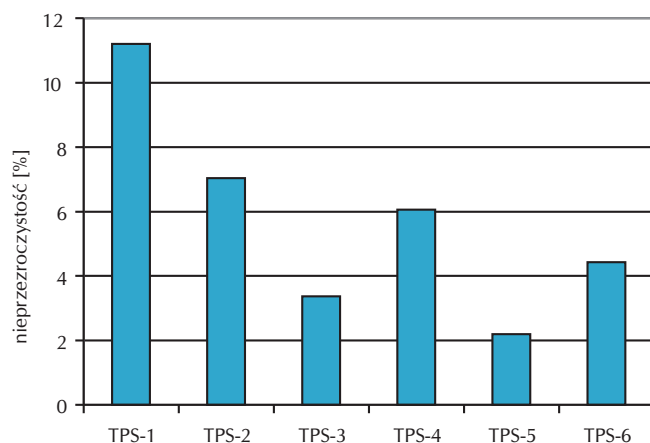
Współczynnik kontrastu jest to wyrażony procentowo stosunek współczynnika odbicia światła od powłoki leżącej na podłożu czarnym, pochłaniającym promieniowanie, do współczynnika odbicia na podłożu białym, odbijającym promieniowanie. Wartości nieprzezroczystości zawierają się w zakresie 0–100%. Wartość 0% wskazuje na całkowitą transparencję topnika, zaś wartość 100% na całkowite krycie (nieprzezroczystość). Pomiar nieprzezroczystości topników prowadzono dla trzech prób każdego topnika, naniesionego na kształtki szklane o grubości 3 mm i wypalone w temperaturze 700°C w cyklu 7 min.

Wyniki pomiarów nieprzezroczystości poszczególnych topników zamieszczono w tab. 5 i na ryc. 2.

Tabela 5

Wyniki pomiarów nieprzezroczystości topników

Symbol topnika	Nieprzezroczystość [%]
TPS-1	11,20
TPS-2	7,03
TPS-3	3,36
TPS-4	6,06
TPS-5	2,19
TPS-6	4,42



Ryc. 2. Zestawienie wartości nieprzezroczystości topników

Największą wartością nieprzezroczystości charakteryzuje się topnik TPS-1. Był on projektowany jako topnik do emalii pastelowych i ten wynik pomiaru, w połączeniu z oceną wizualną, potwierdził taką właśnie możliwość jego zastosowania. Najniższe wartości nieprzezroczystości prezentują topniki TPS-3

i TPS-5, przeznaczone do emalii o intensywnych kolorach. Topniki TPS-2, TPS-4 i TPS-6 mają nieco wyższe w stosunku do TPS-3 i TPS-5 wartości nieprzezroczystości. O ich przydatności jako bazy do emalii pastelowych lub o intensywnych kolorach zdecydowały kolejne badania.

3.4. Badanie kwasoodporności topników

Ze względu na brak norm europejskich, dotyczących dekorowanych elementów z tafli szklanej, w celu zbadania chemoodporności posłużono się normą ASTM C 724- 81 „Acid resistance of ceramic decorations on architectural – type glass” (Kwasoodporność ceramicznych dekoracji na szkło architektonicznym). Badanie to polega na działaniu 5-procentowego roztworu kwasu cytrynowego na powierzchnię wypalonego topnika lub emalii w czasie 15 minut i obserwacji wyglądu powierzchni. Powierzchnię poddaną działaniu kwasu ocenia się i kwalifikuje do jednej z pięciu klas:

- A – *No attack* (brak oddziaływania),
- B – *Very fine attack* (bardzo słabe oddziaływanie),
- C – *Moderate attack* (umiarkowane oddziaływanie),
- D – *Severe attack* (intensywne oddziaływanie),
- E – *Destruction of coating* (destrukcja powłoki).

Powierzchnie o klasie odporności chemicznej A i B są oceniane jako odporne chemicznie, zaś emalie kwalifikujące się do klasy C można używać w niektórych zastosowaniach (szkło oświetleniowe). Odporność klasy D i E należy traktować jako wynik negatywny. Wyniki badań zestawiono w tab. 6.

T a b e l a 6

Wyniki badań kwasoodporności

Temperatura wypalania [°C]	Klasy kwasoodporności poszczególnych topników					
	TPS-1	TPS-2	TPS-3	TPS-4	TPS-5	TPS-6
700	A	D	B	A	B	D
820	A	D	B	A	A	D
860	A	E	B	A	A	D

Na podstawie otrzymanych wyników wyeliminowano z dalszych prób jedynie topniki TPS-2 i TPS-6 jako należące do klasy D lub E, a zatem nieodporne chemicznie.

4. Synteza emalii

Na podstawie doświadczeń uzyskanych w trakcie prowadzenia prac technologicznych w Zakładzie Środków Zdobniczych wiadomym było, że syntezę emalii można prowadzić z przygotowanych uprzednio surowców o określonym rozkładzie ziarnowym poprzez mieszanie na mokro lub mieszanie na sucho.

W badaniach nad syntezą zaprojektowano składy, w których uwzględniono różne udziały topników i pigmentów, w zależności od rodzaju pigmentu, jego siły krycia oraz oczekiwanego efektu kolorystycznego dla danej emalii. W składach emalii należało wykluczyć obecność pigmentów tytanowych i selenowo-kadmowych, w których, podczas wypalania z ograniczonym dostępem tlenu, łatwo zachodzą procesy redukcji, wywołujące nieprzewidywalne efekty barwne.

W celu uzyskania ostrych i intensywnych kolorów: czerwonego i żółtego, cieszących się dużym zainteresowaniem odbiorców, zastosowano pigmenty inkluzyjne, zawierające selenosiarczek kadmu zamknięty w strukturze krzemianu cyrkonu.

Do syntezy zastosowano surowce o parametrach ziarnowych podanych w tab. 7. Uziarnienie pigmentów było parametrem finalnym produktu handlowego.

T a b e l a 7

Charakterystyka surowców

Nazwa surowca	Producent	Wartości średnic zastępczych		
		D(v, 0.1) [μm]	D(v, 0.5) [μm]	D(v, 0.9) [μm]
Topnik TPS-1	ISCMOiB Warszawa	0,35	2,43	8,94
Topnik TPS-3	ISCMOiB Warszawa	0,57	4,49	13,01
Topnik TPS-4	ISCMOiB Warszawa	0,66	4,66	13,17
Topnik TPS-5	ISCMOiB Warszawa	0,52	4,29	12,76
Pigment czarny 14808	ISCMOiB Warszawa	0,12	3,33	7,63
Pigment brązowy 16360	ISCMOiB Warszawa	0,18	1,74	6,80
Pigment niebieski Sicocer2504	Basf	0,27	2,81	12,56
Pigment niebieski 32201	ISCMOiB Warszawa	0,20	1,89	10,72
Pigment czerwony Ceroperm 4061	ZPN Permedia	0,26	5,00	14,51
Pigment żółty Ceroperm3021	ZPN Permedia	0,27	4,84	14,82

Jako pierwszy wariant syntezy emalii przeprowadzono mieszanie składników na mokro. Następnie, po wysuszeniu, emalie, w postaci past sitodrukowych sporządzanych z udziałem zaprawiacza wodnego ZW-307, наносzono metodą sitodruku bezpośredniego na płytki szklane o grubości 5 i 8 mm. Nadruki wykonywano na sitach 34T, których stosowanie zadeklarowali potencjalni odbiorcy

emalii. Nadrukowane emalie wypalano kolejno w następujących warunkach temperaturowych:

- 820°C – w cyklu 10 min (płytki o grubości 5 mm);
- 860°C – w cyklu 10 min (płytki o grubości 8 mm).

Płytki szklane z nadrukowanymi emaliami wypalano na kształtkach z blachy żaroodpornej. Proces wypalania emalii naniesionych na płytki szklane prowadzono w sposób maksymalnie przybliżający ich przyszłe zastosowanie. Kształtki z żaroodpornej blachy pokrywano warstwą izolującą, stanowiącą zabezpieczenie przed przywieraniem emalii i szkła do podłoża. Płytki szklane układano na blachach emalią od spodu.

Tak prowadzony proces wypalania w warunkach zmniejszonego dostępu tlenu wymaga farb o szczególnie wysokiej odporności termicznej.

Wypalone w temperaturach 820°C i 860°C próby emalii poddano ocenie wizualnej, w oświetleniu lampy światła dziennego firmy Heraeus, w celu określenia ich właściwości aplikacyjnych.

Ocena wizualna dotyczyła:

- gładkości powierzchni;
- intensywności krycia emalii ocenianej przez podłożenie pod kształtkę z wypaloną emalią fragmentu siatki montażowej i sprawdzenie, czy siatka nie jest wówczas widoczna;
- odporności termicznej, o której świadczył brak przebarwień.

Na podstawie oceny wizualnej, do dalszych badań zakwalifikowano emalie o symbolach: FP-N1, FP-N2, FP-Cz1, FP-B1, FP-R1 i FP-J1, zawierające topniki TPS-1, TPS-4 i TPS-5. Wyeliminowano próby z udziałem topnika TPS-3. Jako kolejny etap pracy przeprowadzono syntezę wybranych uprzednio emalii w warunkach mieszania na sucho (seria: FP-N1/1, FP-N2/1, FP-Cz1/2, FP-B1/3, FP-R1/1 i FP-J1/1).

Mieszanie na sucho stanowi mniej energochłonny i czasochłonny sposób syntezy. Otrzymane emalie po naniesieniu na płytki szklane wypalono w analogicznych warunkach i oceniono jakość otrzymanych powierzchni.

Na podstawie analizy wyników oceny wizualnej stwierdzono, że emalie przygotowane w warunkach syntezy przez mieszanie na sucho prezentują porównywalne efekty kolorystyczne oraz gładkość powierzchni, odporność termiczną i siłę krycia w stosunku do emalii sporządzonych w warunkach mieszania na mokro.

Emalie otrzymane dwoma sposobami poddano ocenie parametrów barwy.

Instrumentalne pomiary parametrów barwy wykonano z zastosowaniem spektrofotometru LabScan XE o geometrii 45°/0, w oświetleniu D₆₅, w warunkach obserwacji 10°, z zastosowaniem szczeliny pomiarowej 1,0".

Pomiary barwy emalii prowadzono na podłożu wzorcowych płytek, białej i czarnej, na trzech próbach dla każdej emalii, naniesionych na kształtki szklane o grubości 3 mm, wypalonych w temperaturze 800°C, w cyklu 5 min.

Dla każdej emalii określono wartości parametrów L^* , a^* i b^* oraz parametru nieprzezroczystości (*opacity*). Jako próbę odniesienia dla każdej emalii przyjęto emalie sporządzone metodą mieszania na sucho.

Przeprowadzone instrumentalne badania rozkładu ziarnowego oraz pomiary parametrów barwy dla emalii wytworzonych w różnych warunkach syntezy miały na celu określenie wpływu warunków syntezy i uziarnienia emalii na intensywność barwy. W tabeli 8 przedstawiono rozkład ziarnowy i parametry barwy emalii.

Na podstawie analizy wartości parametrów barwy L^* , a^* , b^* i *opacity* stwierdzono, że dla większości emalii są one zbliżone, niezależnie od sposobu syntezy.

Wszystkie wartości parametrów barwy dla każdej emalii mieszczą się w obszarze tolerancji w stosunku do odpowiedniej próby.

Z porównania wartości parametru *opacity*, określającego nieprzezroczystość emalii, a zatem świadczącego o sile krycia, wynika, że w przypadku emalii czarnej i niebieskiej jest ona zauważalnie wyższa dla farb wytworzonych w syntezie metodą mieszania na sucho (próby FP-R1/1 i FP-N2/1).

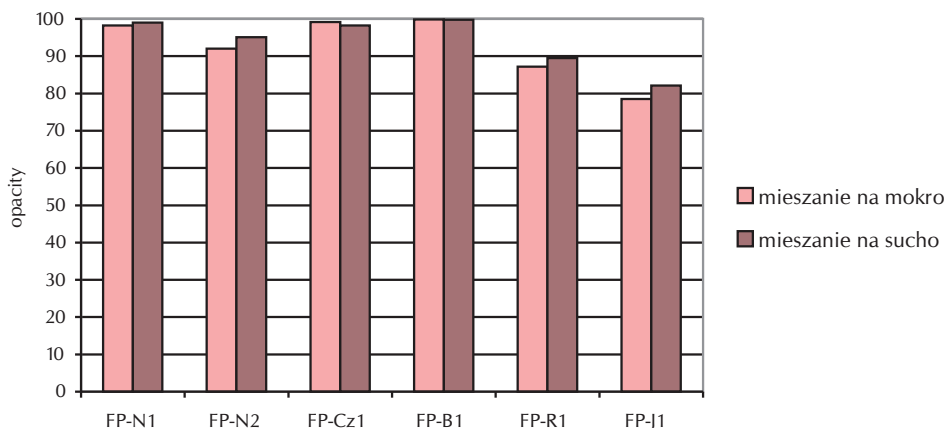
Dla pozostałych emalii, czarnej FP-Cz1, brązowej FP-B1 i niebieskiej FP-N1, wartości parametru nieprzezroczystości są zbliżone do siebie, niezależnie od warunków syntezy.

T a b e l a 8

Zestawienie parametrów rozkładu ziarnowego i parametrów barwy emalii przygotowanych metodą mieszania na mokro i mieszania na sucho

Symbol emalii	Wartości średnic zastępczych			Wartości parametrów barwy			
	D(v, 0.1) [μm]	D(v, 0.5) [μm]	D(v, 0.9) [μm]	L^*	a^*	b^*	<i>opacity</i>
FP-N1	0,35	2,67	10,04	40,30	-0,62	-40,36	98,22
FP-N1/1	0,34	2,59	9,70	42,69	-0,96	-40,26	98,98
FP-N2	0,34	3,00	10,19	59,30	-13,37	-26,00	92,02
FP-N2/1	0,35	3,07	10,82	62,00	-12,51	-23,95	95,08
FP-Cz1	0,55	4,28	12,21	5,19	-0,17	0,61	99,19
FP-Cz1/1	0,60	4,42	12,47	5,53	-0,20	0,55	98,23
FP-B1	0,32	3,54	11,89	27,17	16,09	11,90	99,85
FP-B1/1'	0,30	3,60	12,02	26,45	16,75	12,12	99,75
FP-R1	0,33	3,76	13,01	32,93	42,19	25,79	87,17
FP-R1/1	0,35	4,03	13,99	33,93	42,47	25,67	89,51
FP-J1	0,33	4,00	12,92	64,61	0,72	80,69	78,49
FP-J1/1	0,33	4,53	14,52	64,51	1,09	79,56	82,10

Na rycinie 3 zestawiono wartości parametru *opacity* dla poszczególnych emalii wytwarzanych w różnych warunkach syntezy.



Ryc. 3 Wartości parametru *opacity* emalii

Analiza wyników pomiarów uziarnienia i parametrów barwy produktów finalnych uzyskanych metodą mieszania na mokro i mieszania na sucho, w zestawieniu ze stosowaną w warunkach produkcyjnych oceną wizualną emalii, wskazuje, że jako metodę syntezy emalii należy wybrać mieszanie na sucho.

5. Badania fizykochemiczne wytypowanych emalii

Badania fizykochemiczne przeprowadzono dla emalii serii: FP-N1/1, FP-N2/1, FP-Cz1/1, FP-B1/1, FP-R1/1 i FP-J1/1, przygotowanych metodą syntezy na sucho.

Zakres badań miał na celu ustalenie parametrów produktu finalnego i obejmował:

- analizę rozkładu ziarnowego;
- pomiar parametrów barwy;
- ocenę wizualną emalii;
- badanie przebiegu procesu topliwości;
- badanie kwasoodporności.

Zestawienie parametrów jakościowych produktu finalnego prezentuje tab. 9.

T a b e l a 9

Parametry jakościowe emalii

Nazwa parametru	Wartości parametrów fizykochemicznych emalii					
	FP-Cz1/1	FP-B1/1	FP-N1/1	FP-N2/1	FP-R1/1	FP-J1/1
Punkty charakterystyczne topliwości [°C]	Tr - 710	Tr - 885	Tr - 805	Tr - 770	Tr - 700	Tr - 700
	Tb - 745	Tb - 900	Tb - 840	Tb - 795	Tb - 720	Tb - 720
	Tk - 795	Tk - 935	Tk - 1030	Tk - 845	Tk - nieokr.	Tk - nieokr.
	Tpk - 840	Tpk - 950	Tpk - 1085	Tpk - 905	Tpk - 770	Tpk - 770
	Troz - 965	Troz - 1230	Troz - 1145	Troz - 1180	Troz - nieokr.	Troz - nieokr.
Tolerancja - temperatura punktu ± 15						
Wartość średnicy zastępczej [μm]	D(v, 0.9) ≤ 15					
Wartości parametrów barwy	L* - 5,53 2a* - 4,42 b* - 0,55 opacity - 98,23	L* - 26,45 a* - 16,75 b* - 12,12 opacity - 99,75	L* - -42,69 a* - -0,96 b* - -40,26 opacity - 98,98	L* - -62,00 a* - -12,51 b* - -23,95 opacity - 95,08	L* - 33,93 a* - 42,47 b* - 25,67 opacity - 89,51	L* - 64,51 a* - 1,09 b* - 79,56 opacity - 82,10
	Tolerancja - DE* < 1,5					
Ocena wizualna powierzchni barwnej	Powierzchnia gładka, siła krycia dobra, odporność termiczna dobra					
Klasa kwasoodporności	A(max. B)					

6. Podsumowanie

Zaprojektowane i zsyntetyzowane emalie charakteryzują się wytrzymałością termiczną w zakresie temperatur 820 ÷ 860°C i nie zawierają związków ołowiu.

Wyniki badań warunków syntezy wskazują na celowość prowadzenia jej metodą mieszania na sucho. Zaletą tej metody jest oszczędność energii i czasu wykonania, przy jednoczesnym uzyskaniu pożądanego efektu kolorystycznego, odpowiedniej gładkości powierzchni, odporności termicznej i siły krycia emalii.

Bazy dla emalii do zdobienia płytek i listew szklanych stanowiąc będą topniki bezołowiowe TPS-1, TPS-4 i TPS-5, charakteryzujące się średnicą zastępczą $D(v, 0.9) \leq 15 \mu\text{m}$.

Przeprowadzone badania i otrzymane wyniki były podstawą do uruchomienia produkcji partii wdrożeniowych opracowanych emalii.

Literatura

- [1] Sprawozdania z zadań 1–5 projektu celowego pn. „Opracowanie i uruchomienie produkcji emalii do dekorowania listew i płytek z tafli szklanej”, ISCMOIB, 2007.
- [2] J. R. T a y l o r, A. C. B u l l, *Ceramics glaze technology*, Pergamon Press 1986, s. 15–39.
- [3] *Technologia szkła*. Praca zbiorowa pod kier. B. Ziemby, cz. 1., Arkady, Warszawa 1987, s. 145–175.

DANUTA CHMIELEWSKA
MAŁGORZATA MARECKA

WORKING OUT OF CONDITIONS FOR MANUFACTURING OF ENAMEL TO DECORATE SLATS AND TILES OF GLASS PANEL

In the article tests and way of enamel manufacturing for decoration of tiles and slats of glass panels, with particular regarding synthesis of leadless flux basis were discussed. Conditions of the synthesis and physical and chemical parameters of the final product with their determination methods were defined.