



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240 080

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 06 84
(21) PV 4661-84

(51) Int. Cl. 7

C 03 C 21/00 ✓

(40) Zveřejněno 13 06 85
(45) Vydáno 01 07 87

(75)
Autor vynálezu

KUŽELKA VÁCLAV ing., NOVÝ BOR;
HOLUB PETR ing., PRAHA

(54)

Způsob dekorace nebo značení výrobků ze
skelně krystalické hmoty stříbrnou
lazurou

Řešení se týká oboru skla a řeší
problém dekorování nebo značení výrobků
ze sklokeramiky lazurováním.
Řízená krystalizace skla i výpal dekoru
probíhají současně při (tepelném) zahřívání
výrobků po dobu 1 až 10 hodin do
teploty maximálně 950 °C. Při použití
způsobu podle vynálezu bylo navrženo op-
timální složení lazurovací směsi i způ-
sob její přípravy.

Vynález se týká
způsobu dekorace nebo značení výrobků ze skelně krystalické hmoty stříbrnou lazurou, při kterém se na vytvarovaný a vychlazený skleněný výrobek nanese lazurovací směs, obsahující okr, barvicí ionty stříbra a uhlík. Výrobek se zahřívá, přičemž se současně provádí řízená krystalizace skla i výpal dekoru.

Skelně krystalické materiály jsou hmoty složené z anorganických, navzájem spojených mikrokrystallů rozptýlených v základní sklovině. Mikrokrystallky se vytvářejí řízenou krystalizací skla za přítomnosti látek urychlujících nukleaci. Získává se hmota se stejnoměrnou a jemnozrnnou strukturou s malým zbytkovým obsahem skelné fáze.

Postup výroby sklokeramiky spočívá v utavení základní skelné hmoty. Po utavení se sklovina tvaruje na pozdější tvar výrobku obvyklou sklářskou tvarovací technologií. Takto získaný výrobek se podrobí tepelné expozici při teplotě 750-1200°C, při které dojde řízenou krystalizací ke vzniku polykrystalické fáze se současnou změnou základních vlastností - změna barvy, snížení koeficientu teplotní roztažnosti a zvýšené odolnosti k teplotnímu rázu, zvýšení mechanické pevnosti a pod.

Výrobky ze skelně krystalického materiálu je možné podle účelu použití na povrchu barevně značit, např. vařidlové desky elektrických sporáků, nebo dekorovat v případě varného sklokeramického nádobí - viz publikaci Z.Strnad: Skelně krystalické materiály, Praha 1983 (str. 110-121,98).

Jestliže se však chce získat na bílém nebo jinak barevném podkladě sklokeramiky odlišně barevný dekor, je možné použít dekorační techniku běžně používanou ve sklářském průmyslu - smalty, barvy nanesené sítotiskem, obtisky, razítkování a pod.

Složení glazur, emailů a kovových povlaků pro skelně krystalické materiály, zvláště s nízkou tepelnou roztažností je uvedeno např. v patentu USA 3 313 644. Na sklo se nanese dekorační směs obsahující zbarvující činidlo ze skupiny ^(železo)Fe, ^(kobalt)Co, ^(nikl)Ni, ^(chrom)Cr, předmět se zahřívá na 900 až 1175 °C po dobu 1 až 4 hodin, čímž se sklo zároveň zabarví i odskelní. Povrch sklokeramiky je však mdlý a barva se mění při leštění, jímž se odstraňují zbytky nánosu pasty. Těmito technikami vzniká různě vysoký relief, který způsobuje při styku zdobeného nebo značeného povrchu s dalším předmětem potíže, např. dochází k otěru dekoru.

V poslední době se využívá způsob, který zbarvuje skelně krystalický materiál lazurováním. Provádí se nejčastěji pomocí iontů ^(mědi)Cu a ^(stříbra)Ag. Lazurovací směs poskytuje ionty schopné difundovat do povrchu sklokeramiky výměnou za alkalické ionty ze skla. Protože výměna iontů závisí na koncentraci účinných iontů v lazurovací směsi, koncentraci alkalických iontů v povrchu materiálu, teplotě působení a dalších činitelích, je nízký obsah alkalických iontů v povrchu skelně krystalických materiálů vyvážen vyšší teplotou působení na lazurovací směs. V povrchové vrstvě potom dochází ke shlukování nadifundovaných iontů a vytvářejí se barevná centra (viz publikaci Bachтік, Pospíchal: Zušlechťování skla, Praha 1964, str.186-195).

Způsob lazurování za současného odskelnění uvádí patent USA 3775 154, podle něhož se sklo s lazurovací pastou podrobí tepelné expozici nejméně při teplotě 400 °C. Lazurovací směs obsahuje v hmotnostní koncentraci 5 až 15% sloučenin ^(stříbra)Ag, většinou ve formě ^(dusičnanu stříbrného)AgNO₃, dále 5 až 15% elementární síry, 40 až 80% přechodových kovových sloučenin ze skupiny zahrnující ^(železo)Fe, ^(mangan)Mn, ^(nikl)Ni, ^(vanad)V, ^(chrom)Cr, ^(titan)Ti a ^(kobalt)Co a 5 až 10% pojiva.

Při těchto způsobech však bývá často napaden povrch skelně krystalických materiálů chemicky. Místo, kde je na výrobku dekor, má matnou naleptanou strukturu. Jiným problémem zůstává smývání vyžíhané lazurovací směsi s povrchu výrpků; často totiž dochází ke vtavení komponent nosiče do zbytkové skelné fáze.

Lazurování se může provádět také při samostatném výpalu po předchozím odskelnění výrobku, jak popisuje např. patent USA 3 528 847. Sklo se nejprve odskelňuje při teplotě 850 až 1200°C a povrch sklokeramiky se pokryje lazurovací pastou sestávající z barvicího iontu, ze skupiny zahrnující ^(měď) Cu, ^(zlato) Au, rtuť ^(stříbro) Hg, ^(thorium) Ag, a Th, dále z nosiče ze skupiny zahrnující ^(oxidy hlinité) Al₂O₃, ^(titanicité) TiO₂ a ^(zirkonicité) ZrO₂, plastifikátoru a smáčedla. Potom se výrobek zahřívá na teplotu 500 až 850°C po dobu postačující k výměně iontů alkalických kovů za ionty barvicích kovů, které se za redukčních podmínek přemění na kovové atomy. Tento způsob vyžaduje dvojí zahřívání. Barva je silně závislá na teplotě odskelnění a lazurovací teplotě, a je těžko reprodukovatelná.

Uvedené nevýhody se odstraní, nebo podstatně omezí způsobem lazurování sklokeramiky, jehož podstata spočívá v tom, že výrobek ze skla na bázi oxidu křemičitého, hlinitého a zinečnatého se pokryje lazurovací směsí, sestávající se v hmotnostní koncentraci z 3 až 22% chloridu stříbrného, 85 až 88% okru a 0,5 až 1,5% uhlíku. Okr sestává v hmotnostní koncentraci ze 40 až 62% oxidu křemičitého, 20 až 33% oxidu hlinitého a 20 až 29% oxidu železitého. Okr se před smícháním s ostatními komponenty lazurovací směsi vyžihá při teplotě 300 až 600°C po dobu 0,5 až 1,5 hodiny. Výrobek se zahřívá po dobu 1 až 10 hodin na teplotu až do 950°C.

Tento způsob je ekonomicky výhodný, řízená krystalizace i výpal dekoru, probíhající současně, se provádí do poměrně nízkých maximálních teplot ve srovnání s dosud stávajícími způsoby. Při použití způsobu podle vynálezu byla nalezena optimální skladba lazurovací směsi i způsob její přípravy, přičemž se vychází z dostupných surovin, a využívá se klasických lazurovacích směsí i postupů. Při dodržení postupu je barva teplotně stálá a snadno reprodukovatelná, nevytváří relief na povrchu předmětu a snadno se čistí. Lazurovací směs je schopna regenerace, což zajišťuje využití drahých kovů, v tomto případě stříbra.

Příkladné provedení

Jako výchozího skla pro výrobek bylo použito skla na bázi oxidu křemičitého, hlinitého a zinečnatého s nukleátorem oxidem cíničitým nebo zirkonicitým. Po utavení, vytvarování

a vychlazení skleněného výrobku se na povrch výrobku nanese lazurovací pasta ručně, sítotiskem, obtisky, razítkováním a pod. Okr se nejprve vyžihá, např. při teplotě 350°C po dobu 0,5 hodiny. Potom se okr smíchá s ostatními komponenty lazurovací směsi, např. v hmotnostní koncentraci 86% okru, 1% uhlíku a pro dosažení světlejšího zabarvení např. pro varné nádobí s 5% chloridu stříbrného, pro dosažení tmavšího zabarvení např. pro vařidlové desky elektrických sporáků s 12% chloridu stříbrného. Směs se umele za mokra v etylalkoholu, vysuší se, zhomogenizuje a smíchá např. při použití sítotiskové metody se sítotiskovým olejem. Takto získaná lazurovací pasta se nanese na povrch výrobku, který se zahřívá v případě výše uvedeného světlejšího zabarvení celkem 2,5 hodiny až do 820°C , v případě tmavšího zabarvení 6,0 hodin do 820°C . Tepelné zpracování může probíhat jednostupňově i dvoustupňově. Konkrétní způsob tepelného zpracování se volí podle typu skla, podle obsahu aktivní složky lazury, ale také podle velikosti výrobku, aby nedošlo k jeho deformaci, nebo popraskání.

Po tepelném zpracování se vyžíhaná lazurovací směs odstraní z dekorovaných, nebo značených ploch běžným mechanickým postupem ve vodním prostředí; pouze vody lze použít právě vzhledem k nerozpustnosti a relativní chemické stálosti ^{chloridu stříbrného} AgCl i při uvedených teplotách. Uvolněné kovové stříbro má rovněž barvicí účinky. Smytá a vysušená směs se přidá k nově vyrobené lazurovací směsi a po homogenizaci je připravena k novému použití.

Způsob dekorace nebo značení výrobků ze skelně krystalické hmoty stříbrnou lazurou, při kterém se na vytvarovaný a vychlazený skleněný výrobek nanese lazurovací směs, obsahující okr, barvicí ionty stříbra a uhlík, a výrobek se zahřívá, přičemž se současně provádí řízená krystalizace skla i výpal dekoru, vyznačený tím, že výrobek ze skla na bázi oxidu křemičitého, hlinitého a zinečnatého se pokryje lazurovací směsí, sestávající v hmotnostní koncentraci z 3 až 22 % chloridu stříbrného, 85 až 88 % okru a 0,5 až 1,5 % uhlíku, přičemž okr, sestávající v hmotnostní koncentraci ze 40 až 62 % oxidu křemičitého, 20 až 33 % oxidu hlinitého a 20 až 29 % oxidu železitého, se před smícháním s ostatními komponenty lazurovací směsi vyžihá při teplotě 300 až 600°C po dobu 0,5 až 1,5 hodiny, a výrobek se zahřívá po dobu 1 až 10 hodin na teplotu až do 950°C.