

И. М. ТЕРЕЩЕНКО, А. П. КРАВЧУК, К. А. БФРЕМОВ

Учреждение образования

«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Минск, Беларусь

В последнее время все большее распространение получает способ декорирования изделий из хрусталя путем нанесения на их поверхность тонкого слоя цветного стекла (наклад). Сочетание окрашенных участков поверхности изделия с бесцветными зонами, получаемыми путем сошлифовывания наклада с последующим полированием придает изделиям повышенную декоративность, обеспечивая накладному хрусталу высокий покупательский спрос. Требования к составам накладного стекла многообразны: способность к окрашиванию стекол в желаемые цвета, высокий блеск поверхности, высокий показатель преломления, адаптация к свойствам хрусталя во избежание проблем при охлаждении накладных изделий после формования и др. Эти свойства определяются составом стекла и окрашивающих смесей. По уровню требований данный тип стекол приближается к стеклам, имитирующим драгоценные камни.

Традиционно перечисленные свойства достигаются за счет введения в состав стекла не менее 30 мас. % оксида свинца и повышенного количества оксидов щелочных металлов $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) > 16,0$ мас. %, дополнительно в шихту вводятся красители для получения требуемого колера. Однако известно, что варка высокосвинцовых стекол осложняется улетучиванием соединений свинца, относящихся к веществам I класса опасности и склонностью расплавов к свилеобразованию. В этой связи, производство, обработка и применение свинцовых стекол являются в настоящее время весьма проблематичными. Повышение требований к охране труда и экологии среды инициируют синтез стекол, не содержащих PbO , однако обладающих тем же уровнем свойств. Именно снижение содержания оксида свинца в составах накладных стекол являлось основной задачей проводимых исследований.

Проведенный предварительно анализ данных литературы и научный опыт позволили установить следующие принципы проектирования составов накладных стекол:

– накладное стекло должно быть более легкоплавким, чем основное, что обеспечивает его растекание тонким слоем (0,1–0,2 мм) по поверхности изделия;

– вязкость накладного стекла в интервале температуры 700–850 °С должна быть ниже, чем у основного, для обеспечения надежного сцепления наклада с основным стеклом;

– температуры трансформации обоих стекол и температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) должны быть близки, во избежание возникновения напряжений при охлаждении изделий.

Экспериментальные составы накладных стекол проектировались в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{RO}(\text{CaO}, \text{BaO}, \text{ZnO})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. В качестве сырьевых материалов использовались кварцевый песок, карбонаты бария и кальдия, цинковые белила, бура, сода кальцинированная; красящие компоненты, обеспечивающие при совместном введении пурпурный, зеленый и красный цвета накладу. Плавкость опытных стекол оценивалась по методу А.Н. Даувальтера.

Нанесение наклада в лабораторных условиях показало, что наилучшие результаты по адгезии с основным стеклом, растеканию и окраске обеспечивали составы с величиной коэффициента плавкости $C=122-125$ (по А.Н. Даувальтеру), что существенно выше плавкости хрусталя ($C=103$). При меньшей плавкости наклад распределялся неравномерно по подложке с явственной границей по поверхности раздела стекол. При более высоких значениях плавкости наблюдалось изменение окраски (просветление) наклада, вследствие малой толщины окрашенного слоя (сильное растекание). Следует отметить неожиданный факт, обнаруженный в ходе исследования, согласование ТКЛР основного и накладного стекла не играет ведущей роли, как это наблюдается в случае сочетания керамических материалов со стекловидными (глазурование керамических изделий), возможно, вследствие близкой химической природы сочетаемых материалов, а также небольшой толщины накладного слоя и его эластичности. Разность значений ТКЛР накладного и основного слоев в $(10-14) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ не вызывала в изделии значительных напряжений после отжига, что подтверждено при испытании наклада по методу «кольца».

Напротив, значительная разница в температуре стеклования сочетаемых стекол, приводила к появлению трещин, отслаиванию наклада. Установлено, что разница T_g накладного и основного слоев не должна превышать 30–35 °С, что в данном случае обеспечивалось повышенным содержанием CaO в составах накладного стекла.

Таким образом, в результате проведенной работы получены экономичные составы накладных стекол (стоимость шихты в 1,6 раза ниже в сравнении с промышленным составом), согласованные по свойствам как с промышленным составом свинцового хрусталя, так и с ранее разработанными составами бессвинцовых хрустальных стекол.