

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 16602

(13) С1

(46) 2012.12.30

(51) МПК

C 03C 3/078 (2006.01)

(54)

ХРУСТАЛЬНОЕ СТЕКЛО

(21) Номер заявки: а 20110853

(22) 2011.06.16

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Терещенко Игорь Михайлович; Горецкий Анатолий Сергеевич; Гончаров Сергей Валентинович; Кравчук Александр Петрович; Омелянович Дмитрий Анатольевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) EP 0657391 A1, 1995.

CA 2340412 A1, 2000.

EP 0893417 A1, 1999.

RU 2320556 C1, 2008.

RU 2311355 C1, 2007.

UA 7795 U, 2005.

BY 10999 C1, 2008.

RU 2137725 C1, 1999.

EP 0575758 A1, 1993.

EP 0553586 A1, 1993.

EP 0547263 A1, 1993.

WO 2004/063108 A1.

(57)

Хрустальное стекло, включающее SiO_2 , BaO , ZnO , K_2O , Na_2O и CaO , отличающееся тем, что содержит указанные компоненты при следующем соотношении, мас. %:

SiO_2	57-61
BaO	10-14
ZnO	2-7
K_2O	10-14
Na_2O	1-2
CaO	9-13,

причем суммарное содержание CaO , ZnO и BaO составляет 25,5-28,5 мас. %, а суммарное содержание Na_2O и K_2O составляет 12,0-15,0 мас. %.

Изобретение относится к составам стекол, предназначенным для производства высокодекоративных изделий методами ручной и механизированной выработки. По основным характеристикам (прозрачность, белизна, показатель преломления, средняя дисперсия) стекло является эквивалентом свинцового хрустала, содержащего 24 мас. % PbO (ГОСТ 26822-86).

Традиционным компонентом стекол, используемых в производстве хрустальных изделий, является оксид свинца, содержание которого в их составе достигает 24-32 мас. %.

Известен состав свинцового хрустала [1], включающий, мас. %: SiO_2 - 58,0; PbO - 24,0; CaO - 2,0; K_2O - 15,0; Na_2O - 1,0.

Присутствие оксида свинца в составе стекол продиктовано необходимостью обеспечения ряда их оптических и эстетических характеристик: блеска, прозрачности, игры све-

ВУ 16602 С1 2012.12.30

та на гранях, характерного звона и др. Однако оксид свинца PbO вводится в стекольную шихту свинцовым суриком Pb_3O_4 , относящимся к веществам 1-го класса опасности (чрезвычайно опасные). Он способен накапливаться в органах и тканях человека, а также в растениях. При подготовке шихты, варке хрусталя, а также гранении и полировке хрустальных изделий происходит выделение соединений свинца в атмосферу, что отрицательно влияет на условия труда и экологическую обстановку.

В этой связи на конгрессе стеклоделов Европы в 2000 г. ставился вопрос о запрещении функционирования заводов, производящих изделия из свинцового хрусталя, и лишь с большим трудом производителям удалось наложить вето на данное решение. Тем не менее производство свинцового хрусталя в Европе неуклонно сокращается. Ситуация усугубляется ростом цен на сурик свинцовый на мировом рынке, что приводит к падению рентабельности производства.

Следует также отметить, что высокая летучесть PbO осложняет технологический процесс варки стекла, а агрессивность свинецсодержащих расплавов приводит к коррозии огнеупоров, что снижает сроки эксплуатации печей для варки хрусталя.

Таким образом, традиционные составы хрусталя, содержащие от 24 до 32 мас. % оксида свинца, не отвечают современным экологическим и экономическим требованиям.

Известен бариевый хрусталь, который, однако, по прозрачности, белизне и показателю преломления света уступает свинцовому хрусталу. Так, состав [2], включающий, мас. %: SiO_2 - 58,0; BaO - 18,0; ZnO - 5,0; K_2O - 16,0; Na_2O - 3,0, обладает следующими характеристиками: светопропускание - 89 % (толщина стенки 2 мм), показатель преломления - 1,535. Кроме того, бариевый хрусталь более тугоплавок, чем свинцовый, что требует повышенного расхода топлива на варку.

Известны составы хрустальных стекол смешанного типа [3].

Известно бессвинцовое стекло [4], включающее, мас. %: SiO_2 - 53,0-62,0; BaO - 15,0-19,0; ZnO - 8,0-13,0; Na_2O - 2,0-7,0; K_2O - 3,0-11,0. Недостатками предложенных составов являются повышенная твердость, что обусловлено значительным содержанием ZnO , а также относительно высокая стоимость шихты.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является бессвинцовое стекло [5], обладающее свойствами, близкими к свинцовому хрусталу, содержащему 24 мас. % PbO . Состав стекла включает, мас. %: SiO_2 - 51-63; Li_2O - 0-3; Na_2O - 0-8; K_2O - 0-12; $Li_2O+Na_2O+K_2O$ - 7-15; SrO - 0-8; BaO - 13-21; ZnO - 5-15; $SrO+BaO+ZnO$ - 27-34; Al_2O_3 - 0-5; ZrO_2 - 0-6; $SiO_2+Al_2O_3+ZrO_2$ - 55-66; TiO_2 - 0-3; CaO - 0-5; MgO - 0-3; B_2O_3 - 0-3; La_2O_3 - 0-8. Стекло содержит Li_2O и SrO , вводимые дефицитными и дорогостоящими сырьевыми материалами.

Задачей предлагаемого изобретения является снижение твердости, а также повышение химической устойчивости стекол при сохранении оптических характеристик, свойственных свинцовому хрусталу.

Поставленная задача достигается за счет того, что хрустальное стекло, включающее SiO_2 , BaO , ZnO , K_2O , Na_2O и CaO , отличается тем, что содержит указанные компоненты при следующем соотношении, мас. %:

SiO_2	57-61
BaO	10-14
ZnO	2-7
K_2O	10-14
Na_2O	1-2
CaO	9-13,

причем суммарное содержание CaO , ZnO и BaO составляет 25,5-28,5 мас. %, а суммарное содержание Na_2O и K_2O составляет 12,0-15,0 мас. %.

Анализ рассмотренных технических решений показывает, что повышенные оптические и эстетические характеристики хрустальных стекол достигаются за счет ввода в их

ВУ 16602 С1 2012.12.30

состав оксидов свинца, бария, цинка и калия. Оксид кальция ранее в составах хрустальных стекол либо не использовался, либо вводился в малых количествах (до 5 мас. %). Увеличение содержания CaO в составе хрустальных стекол до 9,0-13,0 мас. % позволяет полностью вывести из состава стекла свинцовый сурик Pb_3O_4 , а также снизить содержание $BaCO_3$ и $SrCO_3$ (веществ 1 класса опасности) в шихте при сохранении оптических и технологических свойств, характерных для свинцового хрусталя. Кроме того, возрастает химическая устойчивость стекол.

Оксид кальция снижает высокотемпературную вязкость стекол, что благоприятно влияет на стекловарение, подавляет склонность стекол к свилеобразованию, повышает показатель преломления и среднюю дисперсию. Его широкое использование в составах хрустальных стекол до недавнего времени сдерживалось ограниченностью сырьевых материалов достаточной чистоты. В последнее время, однако, на рынке сырья появился так называемый химически осажденный мел, отход химических производств, например капролактама, с содержанием $Fe_2O_3 \leq 0,03$ мас. %, что решает проблему.

Предлагаемое техническое решение иллюстрируется следующими примерами, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

№ состава	Содержание компонентов в стекле, мас. %									
	SiO ₂	BaO	CaO	ZnO	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	SrO	Сумма
1	60,0	14,0	9,0	5,0	10,0	2,0	-	-	-	100,0
2	59,5	10,5	13,0	2,0	14,0	1,0	-	-	-	100,0
3	57,0	13,0	11,5	4,0	12,5	2,0	-	-	-	100,0
Прототип [5]	60,45	12,05	5,2	3,8	7,2	4,7	1,0	0,6	4,8	99,8

Для получения стекол подготовленные исходные компоненты - кварцевый песок ($Fe_2O_3 \leq 0,014$ мас. %), цинковые белила, углекислый барий, поташ, селитра натриевая, мел химически осажденный - дозируются в соответствии с рецептом шихты. Шихта перемешивается в увлажненном (до 3 мас. % H₂O) состоянии и загружается в ванную печь.

Наварка стекломассы осуществляется при температуре 1400-1420 °С, выработка изделий - при 1160-1190 °С. Для получения бесцветного стекла с высокой степенью прозрачности необходимо, чтобы содержание окрашивающих примесей, и прежде всего Fe_2O_3 , не превышало в нем 0,02 мас. %. В противном случае необходимо проводить обесцвечивание стекла.

Свойства предлагаемых составов стекол и прототипа приведены в табл. 2.

Таблица 2

Наименование свойства	№ состава хрустального стекла			Прототип [5]
	1	2	3	
Условная температура варки, °С ($lg\eta = 1$)	1400-1420	1400-1420	1410-1420	1405
Температура выработки, °С	1180-1190	1170-1180	1160-1170	1167
Показатель преломления	1,55	1,55	1,56	1,546
Средняя дисперсия	0,0101	0,0101	0,0104	0,0108
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-7} K^{-1}$	96,0	101,5	102,5	93,0
Плотность, кг/м ³	2800	2754	2746	2820
Светопропускание, %	91,5	92,0	92,0	91,5
Микротвердость, МПа	4040	4120	4150	4230
Наличие цветовых оттенков	отсутствуют			
Гидролитическая стойкость DIN 12111	33	37	36	58
Щелочеустойчивость ISO 695	112	118	116	196

ВУ 16602 С1 2012.12.30

Таким образом, предлагаемые составы хрустальных стекол по уровню основных характеристик являются эквивалентом свинцового хрусталя с содержанием РЬО 24 мас. % и имеют следующие преимущества перед прототипом:

обеспечивается повышение водо- и щелочестойкости изделий (на 34-37 %), что увеличивает длительность эксплуатации изделий без потери декоративных характеристик;

снижено содержание веществ 1-го класса опасности в шихте, что улучшает условия труда на предприятиях и снижает вредное воздействие на окружающую среду;

стоимость 1 т шихты снижена на 16,6-19,7 %.

Заявляемый состав хрустального стекла может быть использован на стекольных предприятиях, специализирующихся на производстве сортового стекла и хрусталя: ОАО "Стеклозавод "Неман", ПРУП "Борисовский хрустальный завод".

Источники информации:

1. Технологический регламент ПРУП "Борисовский хрустальный завод".
2. Стекло: Справочник / Под ред. Н.М.Павлушкина. - М.: Стройиздат, 1973. - 393 с.
3. Даувальтер Л.Н. Хрустальные, цветные и опаловые стекла. - М.: Гизлегпром, 1957. - 75 с.
4. Патент RU 2129100, МПК С 03С 3/085, 1999.
5. Патент EP 0657391 А1, МПК С 03С 3/078, С 03С 3/085, 1995.