

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **19393**

(13) **С1**

(46) **2015.08.30**

(51) МПК

C 03C 3/078 (2006.01)

C 03C 3/089 (2006.01)

(54) **БЕССВИНЦОВОЕ НАКЛАДНОЕ СТЕКЛО ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ
ХРУСТАЛЯ**

(21) Номер заявки: а 20121570

(22) 2012.11.15

(43) 2014.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Терещенко Игорь Михай-
лович; Шикуть Игорь Евгеньевич;
Гончаров Сергей Валентинович;
Кравчук Александр Петрович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государствен-
ный технологический университет"
(ВУ)

(56) ЕФРЕМОВ К.А. Новые материалы и
технологии их обработки: Сб. научн.
работ XIII Республиканской научно-
технической конференции. - Минск:
БНТУ, 2012. - С. 229-231.
ВУ 14402 С1, 2011.
ВУ 16173 С1, 2012.
RU 2052399 С1, 1996.
JP 2001058849 А, 2001.

(57)

Бессвинцовое накладное стекло для изделий из хрусталя, содержащее SiO_2 , BaO , CaO , K_2O , Na_2O и B_2O_3 , отличающееся тем, что дополнительно содержит TiO_2 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO_2	52,0-56,0
BaO	20,0-26,0
CaO	4,0-8,0
K_2O	8,0-10,0
Na_2O	3,0-7,0
B_2O_3	1,5-3,5
TiO_2	0,4-0,6.

Настоящее изобретение относится к производству окрашенных стекол для декорирования хрустальных изделий. Это осуществляется путем нанесения на поверхность формируемого хрустального изделия тонкого слоя ранее синтезированного цветного стекла, адаптированного по свойствам к основе. После формования изделия с накладом проходят операции гранения, шлифования и полирования в результате чего на поверхности получают рисунок из бесцветных и окрашенных зон. Конечный продукт должен отличаться высокими оптическими характеристиками, что обеспечивает устойчивый спрос на него.

Требования к составам накладного стекла для хрусталя высоки и многообразны: легкоплавкость, способность к окрашиванию в желаемые цвета, высокий показатель преломления, блеск поверхности, чистота используемого сырья, адаптация к основе (хрусталу) во избежание разрушения накладных изделий при эксплуатации и изменении температуры из-за напряжений на границе наклад-хрусталь. Эти свойства определяются составом накладного стекла, количеством и типом добавок.

ВУ 19393 С1 2015.08.30

Наиболее простым путем получения накладных стекол для хрустальных изделий является введение в их состав оксида свинца (не менее 20 мас. %). Примером являются стекла, используемые для имитации драгоценных камней.

Например, в [1] предложен состав стекла, используемый для имитации драгоценных камней, включающий следующие компоненты, мас. %: SiO_2 - 64,0; PbO - 20,0; K_2O - 12,5; Na_2O - 2,0; ZnO - 1,0; Al_2O_3 - 2,0. Данный состав обеспечивает устойчивое окрашивание стекла в различные цвета, однако не сочетается по выработочным характеристикам с основной - свинцовым хрусталем, содержащим 24 мас. % PbO .

Известно многосвинцовое накладное стекло [2], в составе которого содержится, мас. %: SiO_2 - 55,0; PbO - 30,0; K_2O - 9,5; Na_2O - 3,5; Al_2O_3 - 2,0.

Данное стекло хорошо сочетается с хрусталем при накладе, обеспечивает высокий уровень декоративности накладных изделий, однако содержит повышенное количество PbO , осложняющего технологический процесс вследствие большой летучести, склонности расплава к свилеобразованию, а также токсичности сырья (свинцового сурика). В этой связи производство, обработка и дальнейшее применение свинцовых стекол рассматриваются в настоящее время как проблематичные. Повышение требований к охране труда и экологической среды инициируют синтез стекол, не содержащих PbO , однако обладающих тем же уровнем требуемых характеристик.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому изобретению является состав стекла [3] из области системы, в которой оксиды варьируются в следующих пределах, мас. %: SiO_2 - 47,0-53,5; CaO - 5,0-12,5; BaO - 20,5-28,0; K_2O - 12,0; Na_2O - 5,5; B_2O_3 - 2,5. Введение в состав стекла CaO и BaO взамен PbO позволяет полностью исключить из шихты токсичный компонент - свинцовый сурик Pb_3O_4 (вещество 1 класса опасности), однако снижается показатель преломления и дисперсия наклада, что отрицательно сказывается на его декоративно-эстетических характеристиках (блеск, игра света на гранях). Также существенным недостатком данного стекла является его невысокая химическая устойчивость, что при воздействии воды, кислых или щелочных сред будет приводить к переходу компонентов стекла в раствор и негативно сказываться на внешнем виде накладного изделия.

Задачей предлагаемого изобретения является повышение оптических характеристик, а также химической устойчивости стекол.

Поставленная задача достигается тем, что бесвинцовое накладное стекло для изделий из хрусталя, содержащее SiO_2 , BaO , CaO , K_2O , Na_2O и B_2O_3 , отличается тем, что дополнительно содержит TiO_2 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO_2	52,0-56,0
BaO	20,0-26,0
CaO	4,0-8,0
K_2O	8,0-10,0
Na_2O	3,0-7,0
B_2O_3	1,5-3,5
TiO_2	0,4-0,6.

Среди прочих компонентов стекол диоксид титана характеризуется одними из наиболее высоких парциальных значений средней дисперсии ($\Delta n = 0,052-0,064$) и показателя преломления ($n = 2,00-2,25$) по А.А. Аппену [4], лишь незначительно уступая PbO и Bi_2O_3 . Именно сочетание высоких значений показателя преломления и дисперсии предлагаемых составов, содержащих TiO_2 , обеспечивает характерный блеск и явление игры света на гранях, что усиливает эстетический эффект накладных изделий. Таким образом, целесообразность введения TiO_2 в составы накладных стекол обусловлена его положительным влиянием на их декоративно-эстетические характеристики. Кроме того, введение диоксида титана позволяет существенно увеличить устойчивость накладных стекол к воздействию реагентов различной природы.

ВУ 19393 С1 2015.08.30

Следует отметить, что предложенные составы стекол отличаются легкоплавкостью по отношению к основному стеклу (свинцовому хрусталу), что обеспечивается за счет ввода B_2O_3 и CaO , при ограниченном содержании оксидов щелочных металлов, во избежание несоответствия сочетаемых стекол по ТКЛР (известно, что щелочные компоненты сильно увеличивают ТКЛР стекла). Вязкость накладного стекла в области температур формования должна быть на 1-1,5 порядка ниже, чем у хрустала, что обеспечивает растекание наклада тонким слоем по основе.

В то же время температуры трансформации (t_g) обоих стекол должны различаться не более чем на 25-30 °С, в противном случае возникают напряжения между стеклами после их охлаждения, что достаточно просто определяется по методу "кольца". Это достигается за счет введения в состав накладного стекла оксида кальция, повышающего вязкость стекла в области температур стеклования.

Сущность метода "кольца" заключается в следующем. На хрустальную баночку наносится накладное стекло, после чего выдувается тонкостенный цилиндр, из которого вырезают кольцо. Кольцо отжигается и разрезается по образующей. Если края кольца расходятся либо надвигаются друг на друга, то в изделии имеются напряжения и, следовательно, накладное стекло не соответствует основе. Стекла считаются согласованными лишь в том случае, если края кольца не изменяют своего положения после нанесения разреза.

В табл. 1 приведены составы стекол, разработанные для получения наклада на хрустальных изделиях.

Таблица 1

№ состава	Содержание компонентов в стекле, мас. %							
	SiO ₂	BaO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃	TiO ₂	Сумма
1	56,0	22,0	6,0	10,0	3,0	2,5	0,5	100,0
2	55,0	24,0	5,0	6,9	5,0	3,5	0,6	100,0
3	54,0	25,0	4,0	8,0	7,0	1,6	0,4	100,0
4	52,0	26,0	8,0	8,5	3,4	1,5	0,6	100,0

Для получения стекол предлагаемых составов подготовленные исходные компоненты: песок кварцевый, мел химически осажденный, кальцинированная сода техническая марки "Б", кислота борная, барий углекислый технический, калий углекислый технический (поташ), селитра калиевая техническая (калий азотнокислый технический), натрий азотнокислый технический, диоксид титана дозируются в соответствии с рецептом шихты. Шихта перемешивается в увлажненном (до 3 мас. % H₂O) состоянии и загружается в ванную минипечь периодического действия с газовым обогревом пламенного пространства. Наварка стекломассы осуществляется при температуре 1450 ± 10 °С, выработка - 1130-1150 °С.

Существенные для накладного стекла характеристики приведены в табл. 2.

Таблица 2

Наименование свойства	№ состава накладного стекла				Прототип [3]
	1	2	3	4	
Показатель преломления	1,5606	1,5609	1,5629	1,5668	1,5629
Дисперсия	0,0106	0,0106	0,0108	0,0111	0,0105
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-7} K^{-1}$	121,0	121,6	122,3	123,2	121,7
Плотность, кг/м ³	2806	2875	2889	2932	2806
Микротвердость, МПа	3399	3382	3367	3350	3399
Водостойкость (гидролитический класс)	III	III	III	III	IV
Коэффициент плавкости по Даувальтеру	121,7	123,8	125,6	123,8	122,2
Температура начала размягчения, °С	515	513	510	512	510
Согласованность с хрусталем по методу "кольца"	согласуется	-	-	-	-

ВУ 19393 С1 2015.08.30

Примечание - накладные стекла составов №№ 1 и 2 не позволяют обеспечить более высокий показатель преломления, чем у прототипа.

Как следует из приведенных данных экспериментальные стекла № № 3 и 4 близки по основным характеристикам к прототипу, однако отличаются повышенными оптическими характеристиками и химической устойчивостью.

В отличие от свинцовых рекомендуемые накладные стекла не склонны к свилеобразованию, что повышает выход годных изделий на 25-30 % по данным ПРУП "Борисовский хрустальный завод", где проведена апробация одного из составов.

Предлагаемое изобретение позволяет решить проблему за счет синтеза бессвинцового стекла, пригодного для получения высокодекоративных накладных хрустальных изделий, отвечающего следующим требованиям:

плотность стекла не менее 2800 кг/м^3 ;

коэффициент преломления не менее 1,56;

легкоплавкость (коэффициент плавкости по Даувальтеру не ниже 118);

водостойкость (III гидrolитический класс).

Источники информации:

1. Федорова В.А. и др. Разработка технологических процессов производства цветных стекол, имитирующих драгоценные камни // Стекло и керамика. - 1972. - № 7. - С. 17-18.

2. Гинзбург Д.Г. и др. Исследование процессов варки многосвинцового стекла // Стекло и керамика. - 1965. - № 12. - С. 9-12.

3. Ефремов К.А. Синтез накладных стекол для изделий из хрусталя. Тез. докл. XIII Республиканской научно-технической конференции "Новые материалы и технологии их обработки", г. Минск, 23-27 апреля 2012. - Минск: БНТУ, 2012. - С. 229-231 (прототип).

4. Аппен А.А. Химия стекла. - М.: Химия, 1974. - 352 с.