

## РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКОЛ ДЛЯ ДЕКОРИРОВАНИЯ СТЕКЛОИЗДЕЛИЙ

Конкурентоспособность продукции ОАО «Стеклозавод «Неман» возросла после освоения на данном предприятии технологии горячего декорирования сортовой посуды и декоративных изделий из натрийкальцийсиликатного стекла. Технология горячего декорирования применима при ручной выработке стеклоизделий. В процессе формования изделия на горячую заготовку (баночку) из бесцветного стекла наносится порошок интенсивно окрашенного легкоплавкого стекла. При последующем оплавлении порошка образуется тонкий слой цветного стекла, который придает эффект окрашивания изделию.

Такой способ окрашивания позволяет выпускать небольшие партии изделий широкой цветовой гаммы, что практически невозможно обеспечить при варке цветных стекол в печах непрерывного действия, измененис окраски в которых технически и экономически нецелесообразно [1].

В последнее время экономическое положение предприятия не позволяет широко использовать горячее декорирование вследствие высокой стоимости импортируемых из Германии так называемых порошковых красок, которые представляют собой интенсивно окрашенные легкоплавкие стекла. В связи с этим ОАО «Стеклозавод «Неман» заинтересовано в разработке таких стекол, варка которых может осуществляться в малой ванной либо горшковой стекловаренной печи периодического действия.

Импортируемые краски разработаны на основе свинецсодержащих стекол при содержании оксида свинца 24–45 мас.%. Введение оксида свинца – компонента первого класса опасности – в качестве модификатора или стеклообразователя является традиционным решением при разработке легкоплавких некристаллизующихся стекол различного назначения. На предыдущем этапе работы нами была установлена возможность получения красок на основе системы  $R_2O-RO-B_2O_3-SiO_2$ . Оптимальным решением является разработка базовых составов легкоплавких стекол. Введение красителей различного типа в базовые составы позволяет получить краски для горячего декорирования различных цветовых оттенков.

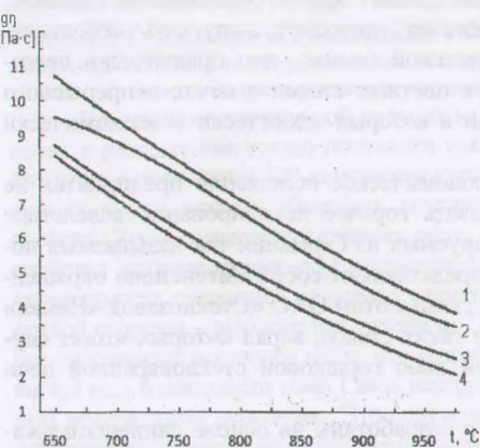
Задачами настоящего этапа работы является оптимизация составов легкоплавких стекол по реологическим свойствам и определение оптимальной концентрации ионных красителей, обеспечивающей интенсивную окраску в тонком слое.

Синтезированы стекла системы  $R_2O-RO-CaO(BaO)-B_2O_3-SiO_2$ , содержащие, мас. %:  $SiO_2$  65–50;  $B_2O_3$  10–16;  $R_2O$  15–20, где  $R_2O$  –  $Na_2O$ ,  $Na_2O+K_2O$ ,  $RO$  –  $CaO$ ,  $CaO+BaO$ . Температура варки стекол опытных составов составляет  $1300^\circ C$ . Важное значение для разрабатываемых стекол имеют реологические свойства. За короткое время формирования краски должны обеспечить хорошую растекаемость, что является условием однородности окрашивания.

На рисунке приведены температурные зависимости вязкости стекол системы  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  в интервале температур  $650-1000^\circ C$ . Среднетемпературная вязкость опытных стекол измерялась на вискозиметре модели Orton-PPV 1000. Существенное снижение показателей вязкости опытных стекол обеспечивается при уменьшении содержания оксида

кремния. При постоянном содержании  $SiO_2$  более существенное снижение вязкости происходит при замене  $B_2O_3$  на  $Na_2O$  и  $CaO$  (составы 3, 4).

Низкие показатели  $\lg \eta$  при  $1000^\circ C$ , составляющие 2,2–2,7, достигаются при содержании  $SiO_2$  55 мас. %. Сопоставление вязкостных характеристик опытных стекол и результатов их апробации в промышленных условиях позволяет сделать вывод, что показатели динамического коэффициента



Содержание  $SiO_2$ , мас. %: 1 – 65; 2 – 60; 3, 4 – 55

**Рисунок – Температурная зависимость вязкости стекол**

вязкости стекол при температуре  $1000^\circ C$  должны составлять не более  $10^3$  Па·с. При показателях вязкости легкоплавких стекол менее  $10^{2.2}$  Па·с происходит закрашивание стекломассы в выработочном бассейне при ее повторном наборе на окрашивающий слой.

Окрашивание легкоплавких стекол ионными красителями имеет ряд особенностей: необходимо обеспечить интенсивное окрашивание в тонком слое; требуется широкая цветовая гамма красок. Как показала апробация опытных красок в промышленных условиях, стабильное

окрашивание обеспечивается при введении  $\text{CoO}$  (фиолетовые оттенки) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (зеленые оттенки).

Окрашивание такими красителями, как  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$ , зависит от ряда факторов: окислительно-восстановительных условий синтеза, кислотно-основных свойств стекла, температуры варки [1, 2].

Так, введение  $\text{CuO}$  в состав красок в количестве до 3 мас.% позволяет получить бирюзовый цвет, связанный с наличием комплексных ионов  $[\text{CuO}_6]^{4-}$ . Однако интенсивность окрашивания декорированных изделий при этом невысокая, а при повышении содержания  $\text{CuO}$  окраска изменяется до серо-зеленых тонов. Изменение окраски может происходить также в процессе наплавления красок, в частности, появляются красно-коричневые оттенки, связанные с выделением красителя в виде коллоидных частиц. В результате для получения синих тонов в окраске рекомендуется использовать комбинации красителей –  $\text{CuO}$  и  $\text{CoO}$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{MnO}_2$ . Получению непрозрачного окрашенного слоя способствует введение соединений фтора в состав стекол, при этом за счет выделения фторидов создается эффект рассеяния света.

Окрашивающий комплексный ион  $[\text{Mn}^{2+}\text{O}_6]^{3-}$  образуется лишь при введении окислителей в состав шихты и достаточно высокой концентрации  $\text{MnO}_2$  (не менее 5 мас.%). При этом получены красно-фиолетовые и красно-коричневые оттенки. В случае использования таких красителей, как  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ , возможно получение высокодекоративных цветовых тонов при замене  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{K}_2\text{O}$  в составе стекол. В случае опытных стекол такая замена приводит к существенному повышению вязкости и соответственно ухудшению растекаемости. Данные красители рекомендуется использовать в составе комплексных красителей для получения фиолетовых ( $\text{MnO}_2$ ), коричневых ( $\text{NiO}$ ) и серых ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ) тонов.

Таким образом, установлены особенности окрашивания легкоплавких боросиликатных стекол, что позволяет разработать оригинальные составы красок для декорирования изделий из сортового стекла в процессе формирования.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Гулоян, Ю.А. Физико-химические основы технологии стекла / Ю.А. Гулоян. – Владимир: «Транзит-ИКС», 2008.

2 Коцик, И. Окрашивание стекла/ И. Коцик, И. Небрженский, И. Фандерлик. – М.: Стройиздат, 1983.