

СТЕКЛОВИДНЫЕ КРАСКИ ДЛЯ ГОРЯЧЕГО ДЕКОРИРОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СОРТОВОГО СТЕКЛА

Декорирование сортовой посуды и художественно-декоративных изделий, вырабатываемых методами ручного формования, остается важным направлением повышения их качества и расширения ассортимента. Большой популярностью пользуются сортовые изделия из накладных и цветных стекол. Однако цветовая гамма окрашенных стекол, варка которых производится в промышленных печах, ограничена, так как переход от одного цвета к другому технологически сложен. Альтернативой традиционной варке цветных стекол является горячее декорирование, которое применяется при изготовлении стеклоизделий ручной выработки [1].

Технология горячего декорирования внедрена на ОАО «Стеклозавод «Неман» в производстве сортовой посуды и декоративных изделий из натрийкальцийсиликатного стекла. При этом используются импортные краски. В связи с этим ставится задача разработки стекловидных красок взамен импортных.

В технологии сортовой посуды используются силикатные краски, которые представляют собой композицию из легкоплавкого стекла (флюса) и красителя. В качестве флюса силикатных красок используются стекла с содержанием оксида свинца 50–90 мас.%. Отличительной особенностью разрабатываемых красок для горячего декорирования изделий из сортового стекла является то, что они представляют собой интенсивно окрашенное легкоплавкое стекло.

При выборе экспериментальных составов стекол для красок исходили из необходимости разработки материалов, не содержащих токсичных соединений, в частности оксида свинца, а также легколетучих соединений фтора и фосфора. Это предопределило выбор в качестве основы для разработки порошковых красок бессвинцовой системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Выбор боросиликатной системы определяется не только флюсующим действием B_2O_3 , но и его активным влиянием на показатели поверхностного натяжения стекол.

Особенностью красок для горячего декорирования является то, что они должны обеспечить хорошую растекаемость при кратковременном воздействии температур порядка 1000–1200 °С. Очень важным является согласованность ТКЛР красок и сортового стекла, в связи с чем показатели ТКЛР красок должны составлять $94 \pm 2 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$.

Температура варки стекол опытных составов составляет 1300°C. Стеклофритта измельчается до частиц размером не более 0,2 мм; количество фракции с размером частиц менее 0,063 мм не превышает 10 %. Для оценки качества и спектральных характеристик цветных покрытий порошок краски наносили на стеклянную подложку и обжигали при температуре 1000°C в течение 60 с. Кроме этого, порошки стекловидных красок апробировались в производственных условиях путем нанесения на поверхность формируемых методом выдувания изделий из бесцветного стекла.

Определение температурного коэффициента линейного расширения проводилось на dilatометре DIL 402 PC фирмы «Netzsch».

Определение вязкости стекол осуществлялось на вискозиметре модели Otton BVV.

Для оптимизации составов стекол по технологическим свойствам и показателям ТКЛР в состав стекол базовой системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ введены оксиды группы RO – CaO, BaO либо ZnO, а также оксид натрия частично заменен оксидом калия. Синтезированы составы стекол, содержащие, мас. %: SiO_2 48,0–62,0; R_2O 15,0–25,0; B_2O_3 12,0–20,0; RO 4,0–12,5.

Оптимальным решением является разработка базового состава, последовательное введение красителей в который обеспечит получение красок расширенной цветовой гаммы.

Базовый состав красок для окрашивания ионными красителями – оксидами d-элементов (CoO , Cr_2O_3 , CuO , Mn_2O_3) – разработан на основе стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при содержании B_2O_3 16 мас. % и оксидов-модификаторов $\text{R}_2\text{O}+\text{RO}$ 37 мас. %.

Окрашивание стекол в яркие желто-красные тона достигается при введении так называемых молекулярных красителей CdS, Se. Важную роль в механизме окрашивания таких стекол играет оксид цинка [2]. Это определило разработку базового состава для окрашивания молекулярными красителями в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Особенностью технологических свойств стекол базовых составов является быстрое снижение вязкости при нагреве в интервале от температуры стеклования до температуры начала формирования (1200 °C). Температура стеклования T_g опытных стекол, отвечающая вязкости $10^{12,3}$ Па·с, составляет 530–545 °C. Показатели динамического коэффициента вязкости опытных стекол в температурном интервале формирования (1100–1200 °C) составляют $10^{1,8}-10^2$ Па·с. Низкая вязкость определяет хорошую растекаемость красок при кратковременной (30–40 с) термической обработке.

При разработке красок трудоемким этапом является определение оптимальной концентрации красителей. Рекомендации по виду и количеству вводимых красителей разработаны для окрашенных в массе силикатных стекол [2]. Поскольку стекловидная краска наносится в виде тонкого слоя на бесцветное стекло, интенсивность ее окраски должна быть существенно выше.

В таблице 1 представлены данные по виду и содержанию ионных красителей, вводимых сверх 100 %, в составе красок. При изменении концентрации красителя в указанных пределах регулируется интенсивность окраски стеклоизделия. Спектрально сложные цвета окрашенных изделий – коричневые, серые – получены при введении NiO, Mn₂O₃, комбинации Fe₂O₃, NiO, CoO.

При использовании таких красителей, как CuO, NiO, Mn₂O₃, необходимо поддерживать окислительный потенциал шихты, что достигается использованием в качестве сырьевого материала селитры калиевой.

Таблица 1 – Красители и их содержание в составе красок

Краситель	Содержание красителя, мас.%	Потенциал шихты	Цвет окрашенных изделий
CoO	0,05–1,0	Не влияет	Синий, сине-фиолетовый
Cr ₂ O ₃	0,8–1,0	Не влияет	Зеленый
NiO	0,5–1 2–3	Окислительный	Красно-коричневый Коричневый
Mn ₂ O ₃	3–8	Окислительный	Фиолетовый
CuO	1–4	Окислительный	Бирюзовый
Fe ₂ O ₃	2–3	Нейтральный	Серый
NiO, CoO	0,1–0,3		

В таблице 2 приведены данные по составам красок желто-красной цветовой гаммы. Окрашивание в таких материалах обеспечивается при выделении кристаллов сульфоселенида кадмия Cd(S,Se). Существенное влияние на цвет краски оказывает содержание ZnO в составе стекол. Так, при введении 9,4 мас.% ZnO получены краски желтых тонов. Повышение содержания ZnO до 12,5 мас.% обуславливает формирование окраски оранжевых и красных тонов. Роль цинка сводится к связыванию селена и серы стекла, предотвращению их улетучивания или конденсации.

Таблица 2 – Влияние состава стекла на цвет красок

№ состава	Содержание, мас. %			Соотношение CdS:Se	Цвет краски
	SiO ₂	ZnO	B ₂ O ₃		
3/1	48,4	12,5	13,4	2:1	Красный
3/2	48,4	12,5	13,4	4:2	Оранжевый
3/3	48,4	12,5	13,4	3:2	Бордовый
3/4	48,4	12,5	13,4	1:0,5	Светло-желтый
4/1	48,6	9,4	16,1	1:2	Желтый
4/2	48,6	9,4	16,1	3:2	Светло-желтый
4/3	48,6	9,4	16,1	4:2	Светло-желтый
4/4	48,6	9,4	16,1	2:1	Бесцветный

С увеличением количества селена от 0,5 до 2 мас. % (сверх 100%), вводимого в состав стекол, содержащих 12,5 мас.% ZnO, происходит переход от желтых оттенков стекол к красным. Оптимальное соотношение CdS и Se в составе шихты составляет 2:1. В процессе варки необходимо поддерживать нейтральную или умеренную восстановительную атмосферу в печи, чтобы предотвратить переход селена в не окрашивающие селениты.

Разработанные бессвинцовые стекловидные краски обеспечивают хорошее растекание в температурном интервале формования, интенсивную окраску в тонком слое и согласованы по ТКЛР с сортовым стеклом – ТКЛР красок составляет $(93,0 \pm 1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Варка стекловидных красок может быть организована на ОАО «Стеклозавод «Неман» в малой ванной стекловаренной печи периодического действия. Использование красок собственного производства взамен импортруемых позволит шире использовать современный метод горячего декорирования изделий из сортового стекла ручной выработки.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Энтелис, Ф.С. Формование и горячее декорирование стекла. Л., 1992.
- 2 Коцик И. Окрашивание стекла / И. Коцик, И. Небрженский, И.М. Фандерлик. - М.: Стройиздат, 1983.