

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 20900

(13) С1

(46) 2017.04.30

(51) МПК

C 03C 3/102 (2006.01)

(54)

ХРУСТАЛЬНОЕ СТЕКЛО

(21) Номер заявки: а 20131504

(22) 2013.12.12

(43) 2015.08.30

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

(72) Авторы: Терещенко Игорь Михайлович; Кравчук Александр Петрович; Подосецкая Евгения Юрьевна (ВУ)

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

(56) ВУ 16602 С1, 2012.

RU 2055026 С1, 1996.

SU 1174396 А, 1985.

GB 1319566, 1973.

GB 254174, 1926.

ТЕРЕЩЕНКО И.М. и др. Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии. Материалы международной научно-технической конференции. - Ч. 1. - Могилев: ГУ ВПО "Белорусско-российский университет", 2011. - С. 211-212.

(57)

Хрустальное стекло, включающее SiO_2 , Na_2O , K_2O , BaO и CaO , отличающееся тем, что дополнительно содержит PbO при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO_2 53-57

Na_2O 1,3-3,5

K_2O 12,5-16,7

BaO 9,0-12,5

CaO 9-14

PbO 4,5-7,0,

причем соотношение PbO и CaO равно 1:2, а суммарное содержание Na_2O и K_2O составляет 16-18 мас. %.

Изобретение относится к стекольной промышленности, в частности к производству сортовых изделий с высокой декоративностью методами ручной и механизированной выработки.

Существенными характеристиками хрустальных стекол, определяющими область их применения в качестве сортовой посуды и декоративно-художественных изделий, являются присущие им высокие оптические свойства: показатель преломления, дисперсия, белизна и светопропускание. С целью их достижения в составы хрустальных стекол вводят различные компоненты, отличающиеся высокой молекулярной массой, парциальными значениями показателя преломления и дисперсии, например, оксиды K_2O , CaO , ZnO , BaO , SrO , PbO , ZrO_2 и TiO_2 [1, 2].

Особое место занимает оксид свинца PbO , который преимущественно используется в производстве хрустальных изделий. Содержание PbO варьируется в составе хрустальных стекол в пределах от 24 до 32 мас. %.

ВУ 20900 С1 2017.04.30

Например, известен состав свинцового хрустала [3], включающий, мас. %: SiO_2 - 58,0; PbO - 24,0; CaO - 2,0; K_2O - 15,0; Na_2O - 1,0. Приведенное соотношение оксидов в составе стекла наряду с обеспечением высоких декоративно-эстетических характеристик сортовых изделий положительно влияет на варочные, выработочные характеристики стекло-массы, способность стекла к механической и химической обработке.

Однако технологические (склонность к свилеобразованию, повышенная агрессивность свинецсодержащей стекломассы, летучесть PbO , низкая скорость твердения), экономические (рост цен на свинцовый сурик на мировых рынках), а в особенности, экологические (токсичность соединений свинца в период подготовки шихты, варки стекла и эксплуатации изделий) аспекты инициируют необходимость снижения содержания PbO в составе хрустального стекла.

Известен [4] состав стекла, имеющий характеристики, приближающиеся к свинцовому хрусталу, мас. %: SiO_2 53-58; Li_2O 0-0,3; Na_2O 4,5-7,5; K_2O 6-10; SrO 0-12; BaO 10-15; ZnO 16-21; $\text{SrO} + \text{CaO} + \text{ZnO}$ 26,5-31; Al_2O_3 0-1,5; Sb_2O_3 0,5-1,5; TiO_2 0-2; CaO 0-9; SnO_2 0-2,5; V_2O_5 0-1,2; La_2O_3 0-3. В этих составах оксид свинца замещен оксидами цинка, стронция и кальция. Соответствующее стекло обладает приемлемым значением плотности и показателя преломления. Недостатком данного стекла является высокая твердость, обусловленная наличием оксидов TiO_2 и SnO_2 , что приводит к увеличению трудозатрат при механической обработке сортовых изделий (нарезка грани).

Известен [5] состав хрустала, не содержащий оксида свинца, %: SiO_2 53-62; Na_2O 2-7; K_2O 3-11; BaO 15-19; ZnO 8-13; Li_2O не более 2; SrO не более 3; Al_2O_3 не более 3; ZrO_2 не более 4; CaO не более 5. Данное стекло имеет следующие свойства: плотность 2900 г/м^3 , коэффициент преломления 1,545, приятное звучание, ТКЛР ниже, чем $100 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, вязкость стекла при высокой температуре близка к вязкости хрустала. Недостатком данного стекла является высокая стоимость, поскольку для введения оксида Li_2O используются дефицитные и дорогостоящие сырьевые материалы. Помимо этого для введения оксида Al_2O_3 используется сырье, которое содержит значительное количество оксидов железа Fe_2O_3 , существенно понижающих светопропускание и белизну хрустального стекла.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является бесвинцовое стекло [6], состав которого представлен оксидами, мас. %: SiO_2 - 57-61; Na_2O - 1-2; K_2O - 10-14; BaO - 10-14; ZnO - 2-7; CaO - 9-13, причем суммарное содержание CaO , ZnO и BaO составляет 25,5-28,5 мас. %, а Na_2O и K_2O - 12,0-15,0 мас. %.

Данный состав стекла обладает удовлетворительными технологическими характеристиками, что достигается за счет введения оксида кальция, понижающего высокотемпературную вязкость стекол и склонность стекол к свилеобразованию. Уменьшена стоимость 1 т шихты и отсутствуют вещества 1-го класса опасности в шихте, что улучшает условия труда на предприятиях по производству сортовых изделий и снижает вредное воздействие на окружающую среду, обеспечиваются повышенные водо- и щелочестойкость изделий, что увеличивает длительность эксплуатации изделий. К недостаткам указанного стекла относятся пониженные значения оптических свойств: показателя преломления и дисперсии, что уменьшает на декоративные свойства сортовых изделий. Высокое суммарное содержание в составе стекла оксидов BaO и ZnO обуславливает его тугоплавкость и повышенную твердость в сравнении со свинцовым хрусталем, содержащим 24 мас. % PbO .

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является получение хрустального стекла с повышенными декоративно-эстетическими характеристиками при минимально возможном содержании оксида свинца PbO . Кроме того, стекло должно обладать низкой микротвердостью, водостойкостью не менее III гидролитического класса и приемлемыми технологическими свойствами, обеспечивающими возможность ручной и механизированной выработки изделий из него.

Поставленная задача достигается за счет того, что хрустальное стекло, включающее SiO_2 , Na_2O , K_2O , BaO и CaO , отличается тем, что дополнительно содержит PbO при сле-

BY 20900 C1 2017.04.30

дующем соотношении компонентов, мас. %: SiO_2 53,0-57,0; Na_2O 1,3-3,5; K_2O 12,5-16,7; BaO 9,0-12,5; CaO 9,0-14,0; PbO 4,5-7,0, причем соотношение PbO и CaO равно 1:2, а суммарное содержание Na_2O и K_2O составляет 16-18 мас. %.

Совместное введение оксидов K_2O , CaO , BaO и PbO в предлагаемые составы хрустальных стекол позволяет обеспечить им высокие декоративноэстетические характеристики. В этом отношении следует отметить PbO , который, обладая высокой молекулярной массой, увеличивает в наибольшей степени показатель преломления и дисперсию хрустальных стекол, придает им блеск, при этом он обеспечивает понижение температуры варки и выработки хрусталя, что способствует лучшему растворению и распределению красителей в стекле. Свинцовые хрустальные стекла легче поддаются гранению, шлифованию и химическому полированию.

Оксиды натрия и калия, вводимые в приведенных соотношениях, позволяют повысить устойчивость стекол к кристаллизации, улучшить их колер, понижают температуру варки и свильность стекла, ускоряют процессы осветления и стеклообразования.

Важную роль играют такие компоненты, как оксиды BaO и CaO , которые по степени своего положительного влияния на оптические свойства хрустальных стекол приближаются к PbO и вводятся в состав шихты дешевыми сырьевыми материалами, что обеспечивает снижение ее стоимости. В значительной степени они уменьшают агрессивность стекломассы по отношению к огнеупорам стекловаренной печи и, как следствие, количество окрашивающих оксидов Fe_2O_3 , попадающих в стекломассу с продуктами разрушения огнеупоров.

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

Таблица 1

№ состава	Содержание компонентов в стекле, мас. %							
	SiO_2	BaO	CaO	ZnO	K_2O	Na_2O	PbO	Сумма
1	56,0	12,5	9,0	-	16,7	1,3	4,5	100,0
2	55,3	10,7	12,0	-	13,2	2,8	6,0	100,0
3	53,5	9,5	14,0	-	12,5	3,5	7,0	100,0
Прототип [6]	59,5	10,5	13,0	2,0	14,0	1,0	-	100,0

Особое значение в производстве хрустальных стекол имеет выбор сырьевых материалов для приготовления шихты, к которым предъявляются высокие требования по содержанию оксидов, вызывающих окрашивание стекломассы и предающих нежелательные оттенки хрусталу. Сортовые стекла высокого качества обычно содержат 0,010-0,015 % Fe_2O_3 , включая и количество железа, перешедшее из огнеупора. Выше 0,025 % содержание оксидов железа в хрустальном стекле недопустимо.

Для синтеза хрустальных стекол подготовленные сырьевые материалы - кварцевый песок, поташ, селитра натриевая, углекислый барий, мел химически осажденный, сурик свинцовый - дозируются в соответствии с рецептом шихты. Шихта перемешивается в увлажняется. Наварка стекломассы осуществляется при температуре 1400-1420 °С, выработка изделий при 1150-1160 °С.

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

Предлагаемые составы хрустальных стекол не уступают по эксплуатационным характеристикам свинцовому хрусталу с содержанием PbO 24 мас. % и имеют следующие преимущества перед прототипом:

снижена температура варки и выработки хрустальных стекол, что позволяет обеспечить энергосберегающий эффект за счет уменьшения расхода топлива на варку стекломассы;

ВУ 20900 С1 2017.04.30

существенно улучшены оптические характеристики - показатель преломления и дисперсия, обеспечивающие высокую способность стекла к светопреломлению волн различной длины и, как следствие, характерную игру света на гранях сортовых изделий, что повышает их эстетичность и делает привлекательным для потребителя.

Таблица 2

Наименование свойства	№ состава хрустального стекла			Прототип [6]
	1	2	3	
Условная температура варки, °С ($\lg \eta = 1$)	1390-1410	1385-1405	1380-1410	1400-1420
Температура выработки, °С	1150-1170	1145-1165	1140-1160	1160-1180
Показатель преломления	1,554	1,562	1,570	1,550
Средняя дисперсия	0,0138	0,0143	0,0151	0,0101
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	104,8	103,1	105,2	101,5
Плотность, кг/м^3	2836	2884	2890	2754
Светопропускание, %	92,3	92,2	92,2	92,0
Микротвердость, МПа	4030	4015	3990	4120
Наличие цветовых оттенков	Отсутствуют			
Гидролитическая стойкость	III гидролитический класс			

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. Даувальтер Л.Н. Хрустальные, цветные и опаловые стекла. - М.: Гизлегпром, 1957. - 75 с.
2. Стекло. Справочник / Под ред. Н.М.Павлушкина. - М.: Стройиздат, 1973. - 393 с.
3. Технологический регламент ПРУП "Борисовский хрустальный завод".
4. Патент РФ 2039777, МПК⁵ С 03С 3/145, 1993.
5. Патент РФ 2129100, МПК⁶ С 03С 3/085, 1999.
5. Патент РБ 16602, МПК С 03С 3/078, 2012 (прототип).