

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 10999

(13) С1

(46) 2008.08.30

(51) МПК (2006)

С 03С 3/076

(54)

БЕССВИНЦОВОЕ ХРУСТАЛЬНОЕ СТЕКЛО

(21) Номер заявки: а 20070135

(22) 2007.02.08

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

(72) Авторы: Терешенко Игорь Михайлович; Шишканова Людмила Георгиевна; Дяденко Михаил Васильевич (ВУ)

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

(56) SU 881026, 1981.

WO 92/19559 A1.

RU 2102345 C1, 1998.

EP 0616984 B1, 1996.

WO 2006/043909 A1.

RU 2102345 C1, 1998.

WO 95/13993 A1.

JP 7-257936 A, 1995.

JP 7-2544 A, 1995.

JP 6-157066 A, 1994.

(57)

Бессвинцовое хрустальное стекло для высокосортных изделий, содержащее SiO_2 , CaO , ZnO , K_2O , Na_2O и CeO_2 , отличающееся тем, что дополнительно содержит Sb_2O_3 , Bi_2O_3 и MnO_2 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

| | |
|-------------------------|------------|
| SiO_2 | 58-66 |
| CaO | 4-10 |
| ZnO | 4-8 |
| K_2O | 5-8 |
| Na_2O | 9-12 |
| CeO_2 | 0,05-0,30 |
| Sb_2O_3 | 0,3-0,4 |
| Bi_2O_3 | 1,0-4,5 |
| MnO_2 | 0,01-0,20. |

Изобретение относится к химическим составам бессвинцовых хрустальных стекол, предназначенных для производства высокодекоративных изделий методом ручной и механизированной выработки. К таким стеклам предъявляются повышенные требования по величине показателя преломления, дисперсии, прозрачности, отсутствию цветовых оттенков, что в совокупности определяет высокие эстетические характеристики изделий: блеск, игру света на гранях и в целом высокоэстетическое восприятие изделия глазом.

Известен состав стекла [1], включающий, мас. %: SiO_2 - 55-59; TiO_2 - 3-6; PbO - 5-13; K_2O - 7-12; Na_2O - 5-10; ZnO - 1,0-4,0; Sb_2O_3 - 3,0-8,0; BaO -3-5.

Недостатком данного состава является летучесть соединений свинца, что осложняет технологический процесс варки стекла, вызывает коррозию огнеупорного припаса печи,

ВУ 10999 С1 2008.08.30

требует высоких затрат на очистку отходящих газов. Следует также считаться с возможностью миграции ионов Pb^{2+} в жидкие продукты, хранимые в стеклянной посуде на основе свинецсодержащих стекол.

Известен также состав стекла [2], включающий мас. %: SiO_2 - 63,88-64,36; CaO - 5,5-6,5; MgO - 0,1-4,0; K_2O - 4-6; Na_2O - 12-13; ZrO_2 - 5,0-7,5; As_2O_3 - 0,5; Er_2O_3 - 0,040-0,044; Nd_2O_3 - 0,008-0,01; CoO - 0,0003-0,0005; B_2O_3 - 0,0-2,0.

Недостатками данного состава являются повышенная твердость, что создает проблемы при механической обработке изделий, а также высокая скорость твердения, что затрудняет ручную выработку изделий.

Наиболее близким к предлагаемому является состав стекла [3], содержащий, мас. %: BaO - 15-25; ZnO - 1-3; K_2O - 9-15; Na_2O - 1-6; Er_2O_3 - 0,01-0,02; Al_2O_3 - 0,5-1,0; B_2O_3 - 0,5-3,5; CaO - 0,1-3,0; CeO_2 - 0,1-0,8; SiO_2 - остальное. Данный состав характеризуется повышенными оптическими и удовлетворительными технологическими характеристиками, однако содержит 15-25 мас. % BaO , вводимого витеритом $BaCO_3$, который относится к первому классу опасных веществ, что осложняет условия труда и ухудшает экологическую безопасность производства.

Задачей предлагаемого изобретения является оптимизация скорости твердения состава стекла с целью использования его для ручной и машинной выработки изделий, а также снижение твердости стекол при сохранении высокого уровня оптических характеристик (показатель преломления, дисперсия).

Поставленная задача достигается за счет того, что бессвинцовое хрустальное стекло, включающее SiO_2 , CaO , ZnO , Na_2O , K_2O , CeO_2 , дополнительно содержит Bi_2O_3 , MnO_2 и Sb_2O_3 при следующем соотношении компонентов, мас. %: SiO_2 - 58-66; CaO - 4-10; ZnO - 4-8; K_2O - 5-8; Na_2O - 9-12; Sb_2O_3 - 0,3-0,4; CeO_2 - 0,05-0,3; Bi_2O_3 - 1-4,5; MnO_2 - 0,01-0,2.

Данное соотношение оксидов в составе опытных стекол приводит к относительно малой скорости изменения вязкости в области температур выработки, то есть увеличивает "длину" температурного интервала формования расплава, а следовательно, и время, необходимое для придания и фиксации формы остывающей стекломассе. Это обстоятельство делает возможным, наряду с машинной, также и ручную выработку изделий.

Примеры предлагаемых составов стекол приведены в табл. 1

Таблица 1

Таблица составов (мас. %)

| Компоненты | Составы стекол, мас. % | | | | |
|------------|------------------------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| SiO_2 | 64,0 | 62,5 | 61,7 | 64,0 | 62,0 |
| CaO | 10,5 | 9,7 | 6,0 | 10,0 | 11,0 |
| ZnO | 4,7 | 6,0 | 8,0 | 10,0 | 3,0 |
| Na_2O | 9,7 | 10,7 | 11,7 | 6,6 | 8,6 |
| K_2O | 8,0 | 7,0 | 7,5 | 5,7 | 4,4 |
| Sb_2O_3 | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| CeO_2 | 0,2 | 0,25 | 0,15 | 0,2 | 0,3 |
| Bi_2O_3 | 2,5 | 3,5 | 4,5 | 3,0 | 6,0 |
| MnO_2 | 0,1 | 0,05 | 0,15 | 0,1 | 0,3 |

Составы № 1 и 5 выходят за пределы области предлагаемых, что приводит к ухудшению основных характеристик (табл. 2).

Для приготовления шихты используют кварцевый песок марки ВС-015, мел, цинковые белила, соду, поташ, триоксид сурьмы, оксиды висмута, марганца и церия.

Стекла варят в газовой или электропечи при температуре 1420-1430 °С и вырабатывают способами свободного формования (выдувания), моллирования, прессования, а также методами двойного выдувания и прессовывдувания (механизированные).

Основные свойства предлагаемых стекол приведены в табл. 2.

Таблица 2

Основные характеристики заявляемых составов

| Характеристики | Составы | | | | | |
|--|---------|---------|---------|--------|--------|-----------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | прототип |
| 1. Показатель преломления ($\alpha = 589,3$ нм) | 1,5427 | 1,5424 | 1,5418 | 1,5374 | 1,5366 | 1,585-1,590 |
| 2. Дисперсия | 0,010 | 0,01019 | 0,01025 | 0,0098 | 0,0099 | 0,00925-0,00935 |
| 3. Температура, соответствующая вязкости ($\lg \eta$): | | | | | | |
| $t_{\lg \eta} = 1$ | 1430 | 1428 | 1435 | 1431 | 1428 | 1420 |
| $t_{\lg \eta} = 2$ | 1210 | 1207 | 1211 | 1200 | 1198 | 1191 |
| $t_{\lg \eta} = 3$ | 1078 | 1074 | 1079 | 1069 | 1073 | 1047 |
| $t_{\lg \eta} = 6,65$ | 815 | 812 | 816 | 811 | 808 | 769 |
| $t_{\lg \eta} = 12,3$ | 595 | 592 | 596 | 600 | 602 | 554 |
| $t_{\lg \eta} = 13,5$ | 560 | 560 | 562 | 560 | 563 | 550 |
| 4. Химическая устойчивость (0,1 мол. % HCl) | 0,58 | 0,40 | 0,43 | 0,55 | 0,60 | 0,59-0,62 |
| 5. Микротвердость | 3500 | 3290 | 3300 | 3610 | 3640 | 3690-3780 |
| 6. Светопропускание, % | 89 | 90 | 91 | 91 | 88 | 89 |

Как следует из табл. 2, заявляемые составы бесвинцовых хрустальных стекол обладают более низкими значениями микротвердости, составляющими 3290-3610 МПа у заявляемого решения против 3690-3780 МПа у известного решения, что существенно облегчает их механическую обработку (гранение, резьба), имеют более пологую температурную кривую изменения вязкости в области температур выработки, что позволяет формировать изделия методами как машинной, так и ручной выработки.

Кроме того, предлагаемые составы стекол характеризуются повышенной водостойкостью в сравнении с прототипом. Сравнительно высокие показатели преломления, дисперсия и светопропускание позволяют применить их для производства высокосортных изделий полным ассортиментом методов ручной и механизированной выработки, затем подвергая их различным видам декоративной обработки (гранению, гравированию, шлифованию, полированию и др.). Предложенный тип стекол легко обрабатывается алмазным и карборундовым инструментом, отмечен высоким светопропусканием и прозрачностью, благодаря чему может служить основой для получения окрашенных стекол. Следует отметить также гигиеническую и экологическую безопасность разработанных составов, обусловленную отсутствием выщелачиваемых вредных веществ. По внешнему виду получаемые изделия могут сравниваться с изделиями из свинцового хрусталя.

Источники информации:

1. А.с. СССР № 1174396, МПК⁷ С 03 С 3/102 // Бюл. № 31. - 1985.
2. Пат. № WO 95/13993, МПК⁷ С 03 С 3/087 // Изобретения стран мира. - Вып. 39. - № 5. - 1996.
3. А.с. СССР № 881026, МПК⁷ С 03 С 3/04 // Бюл. № 12. - 1981 (прототип).