

Синтез накладных стекол для изделий из свинцового хрустала

Студент к.5 гр.8 Ефремов К.А.

Научный руководитель – Терещенко И.М.

Белорусский государственный технологический университет
г. Минск

Анализ литературных данных показал, что требования, предъявляемые к накладным стеклам, идентичны, предъявляемым к стеклам, имитирующим драгоценные камни. Как правило рассматриваемые стекла относятся к высокосвинцовым (содержание PbO более 30 мас. %). Учитывая повышенную опасность соединений свинца, выделяющихся при варке стекол и негативно воздействующих на условия труда и экологическую обстановку, нами проведены исследования с целью получения наклада для хрустальных изделий на основе бессвинцовых стекол.

Экспериментальные составы накладных стекол проектировались на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, где в роли RO использовались оксиды CaO и BaO. Область данной системы, включающая 20–25 % RO, изучалась нами ранее для получения бессвинцового хрустала, что позволило существенно сократить объем исследований.[1]

Основные требования к накладным стеклам заключаются в следующем:

- повышенная плавкость относительно основного стекла;
- температуры трансформации обоих стекол, и их температурные коэффициенты линейного расширения должны быть близки.

Именно плавкость стекол была положена в основу выбора и оптимизации составов опытных стекол. Оценка плавкости стекол производится по методу, предложенному А.Н.Даувальтером, согласно которому коэффициент плавкости определяется по аддитивному принципу:

$$C = \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot p_i$$

где μ_i – аддитивный коэффициент плавкости оксидов; p_i – массовая доля соответствующего оксида.

На начальном этапе были рассчитаны коэффициенты плавкости промышленного состава хрусталя ($C_X = 103,8$) и стекла, содержащего 31 мас. % PbO , используемого в качестве имитатора драгоценных камней ($C = 121$). На этом основании приемлемыми для экспериментальных стекол считались значения коэффициента плавкости $C = 121 - 125$.

Область составов экспериментальных стекол в изучаемой системе $R_2O-RO-SiO_2$ (где $R_2O - Na_2O$ и K_2O , а $RO - CaO$ и BaO) проектировались по следующим принципам:

- в качестве варьируемых компонентов выбраны оксиды CaO , BaO , SiO_2 , содержание которых изменялось в следующих пределах, мас. %: $SiO_2 - 49,0 - 56,5$; $CaO - 5,0 - 12,5$; $BaO - 20,5 - 28$;
- в качестве плавней вводились оксиды Na_2O и K_2O в количестве 4,5 и 11,0 мас. %, соответственно, а также B_2O_3 в количестве 2,5 мас. %;
- шаг варьирования составлял 1,5 мас. %.

Составы стекол первого сечения системы и значения соответствующих им коэффициентов плавкости приведены на рисунке 1. Значения плавкости C показаны в кружках, обозначающих соответствующий состав стекла.

Таким образом, в рассматриваемом сечении требованиям по плавкости отвечает относительно узкая область составов с высоким содержанием CaO (>9,0 мас.%), что отрицательно сказывается на их кристаллизационной устойчивости.

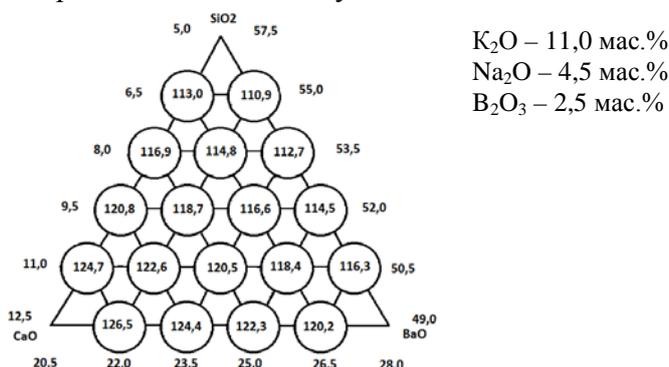


Рисунок 1 – Составы стекол (в мас.%) первичного сечения системы $Na_2O-K_2O-CaO-BaO-B_2O_3-SiO_2$, и их коэффициенты плавкости C

В связи с этим осуществлен переход ко второму сечению системы, в котором основные оксиды варьировали в следующих пределах, мас. %: $SiO_2 - 47,0 - 53,5$; $CaO - 5,0 - 12,5$; $BaO - 20,5 - 28$. Повышение плавкости стекол достигалось за счет увеличения массового содержания R_2O ($K_2O=12$, $Na_2O=5,5$ мас.%), а содержание B_2O_3 не изменялось.

В рассматриваемой области требованиям плавкости и кристаллизационной устойчивости отвечают составы стекол с содержанием SiO_2 более 50 и CaO 6 – 8 мас.%. Один из этих составов (№3), имеющий следующие основные свойства: показатель преломления $n=1,5629$, плотность $\rho=2806$ кг/м³, микротвердость $H=3399$ МПа, $TKIP= 121,7 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, был выбран для проведения теста по определению согласованности с составом промышленного, хрусталя содержащим 24 мас.% PbO .

Была применена следующая методика эксперимента: из свинцового хрусталя отливали диски, которые охлаждались до температуры 620 – 680 °С, что соответствует вязкости стекла $\eta=10^6 - 10^7$ (область адгезии), затем на диски тонким слоем наносился наклад (путем отливки из тигля расплавленного стекла). Полученные диски отжигались в

муфельной печи для устранения термических напряжений. Визуальная оценка качества наклада показала отсутствие видимых дефектов, отмечается высокая адгезия верхнего слоя к основе, в граничных зонах контакта стекол наблюдается легкое погружение накладного стекла в основу. В дальнейшем для состава №3 в промышленных условиях было проведено испытание по методу кольцевой пробы, подтвердившая его согласованность со свинцовым хрусталем.

Проведенные исследования привели к неожиданному выводу: согласование значений ТКЛР основного ($103 \cdot 10^7 \text{K}^{-1}$) и накладного ($121,7 \cdot 10^7 \text{K}^{-1}$) стекол в данном случае не играет определяющей роли, возможно, вследствие близкой химической природы сочетаемых материалов, а также небольшой толщины накладного слоя и его высокой эластичности. Другими словами, разность значений ТКЛР накладного и основного слоев не вызывает в изделии значительных напряжений после отжига, что подтверждено при испытании наклада по методу «кольца».

Напротив, особое значение, по нашему мнению, следует придавать разнице температур стеклования сочетаемых стекол. Проведенные расчеты показывают, что в области $800 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$ вязкость стекла № 3 на $1,0 - 1,5$ порядка ниже, вязкости свинцового хрусталя (основной слой). Однако температуры стеклования их различаются всего на $20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$, что обусловлено, вероятно, присутствием в составе накладного стекла СаО, который способствует повышению низкотемпературной вязкости стекла.

Литература

1. Терещенко, И.М., Гончаров, С.В., Кравчук, А.П., Гайкова, С.В., Омелянович, Д.А. Разработка составов бессвинцовых хрустальных стекол / И.М. Терещенко, С.В. Гончаров, А.П.
2. Кравчук, С.В. Гайкова, Д.А. Омелянович // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., БГТУ, 24–26 ноября 2010 г. – Минск, 2010.