

*Жерновая Н.Ф., канд. техн. наук, доц.,
Бессмертный В.С., д-р техн. наук, проф.,
Дорохова Е.С., аспирант,
Жерновой Ф.Е., канд. техн. наук, доц.*

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ПОСУДЫ

natalia.zhernovaya@gmail.com

Разработаны составы специальных бытовых стекол для посуды и декоративных изделий, отличающиеся сочетанием высокой эксплуатационной надежности и удовлетворительной технологичности. Требуемый комплекс характеристик удалось достичь путем введения в состав стекла оксидов TiO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 и др. при правильном их сочетании.

Ключевые слова: *стекло, посуда, эксплуатационная надежность, технологичность, шихта, силикатообразование, стекловарение.*

В последние годы посуда из стекла стала лучшим украшением любого стола. Стеклопосуда не впитывает запахи, не придает напиткам постороннего привкуса, дает возможность насладиться цветом и игрой напитков, эстетичностью внешней подачи, удобна и практична в использовании.

По данным исследований [1] спрос на стеклянную посуду в России с 2007 по 2011 годы увеличился с 388 до 479 млн шт. в год, то есть за пятилетний период рост объема спроса составил 23,5%. При этом доля экспорта посуды из России незначительна и составила 16,2%, что объясняется, в основном, узким ассортиментом, а также невысоким качеством продукции, не всегда соответствующим мировым стандартам. По оценкам BusinessStat, в 2012–2016 гг. рост рынка стеклянной посуды продолжится. Объем розничных продаж стеклянной посуды в России достигнет в 2016 году 614 млн шт., то есть возрастет за 5 лет на 28,2%.

Посуда из стекла сегодня используется не только для сервировки стола, но и для приготовления блюд, выпечки, например в микроволновых печах, жарочных и духовых шкафах, которые в последнее время получили в России широкое распространение. Расширение функциональных возможностей стеклянной посуды определяется, прежде всего, свойствами стекла. Стекло для посуды должно обеспечивать изделиям такие важные эксплуатационные свойства

как химическая устойчивость, термостойкость, механическая прочность и твердость, безопасность и внешняя привлекательность и наряду с этим обладать хорошими технологическими характеристиками: провариваться при относительно невысоких температурах, иметь высокую склонность к формованию, низкую кристаллизационную способность. В то же время следует отметить, что на действующих в России предприятиях посуда выпускается, в основном, из натрий-кальций-силикатного стекла (ГОСТ 24315-80) – высокотехнологичного, но не отвечающего современным требованиям к эксплуатационной надежности [2]. Небольшое количество изделий производится из термостойкого, прочного и надежного боросиликатного стекла (торговые марки Borcam (ООО «Посуда») и Hefrina (Васильевский стекольный завод)), которое чрезвычайно трудно проваривается и склонно к ликвации.

В настоящей работе были синтезированы и исследованы стекла для посуды в многокомпонентной системе оксидов SiO_2 – TiO_2 – ZrO_2 – B_2O_3 – Al_2O_3 – ZnO – CaO – Na_2O – K_2O . Выбор различного типа оксидов – стеклообразователей, модификаторов, интермедиатов, объясняется желанием воплотить в стекле комплекс перечисленных ранее свойств и характеристик. Для исследования были разработаны следующие составы (табл. 1).

Таблица 1

Химические составы стекол для столовой посуды

Индекс состава	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	B_2O_3	Al_2O_3	ZnO	CaO	Na_2O	K_2O
Э	65	8	4	–	2	6	–	5	10
1	66	8	2	–	2	6	–	12	4
2	66	8	2	4	–	4	–	12	4
3	68	4	2	2	–	–	8	12	4

За эталон был принят изученный ранее состав Э – титансодержащего хрусталя [3, 4]. Со-

ставы 1–3 разработаны с целью снижения вязкости стекломассы в области температур варки и

формования при сохранении комплекса эксплуатационных свойств, а также некоторого удешевления стекла.

Представляет интерес сравнить значения физико-химических и механических свойств разработанных для исследования составов стекол. Расчет свойств выполнен по аддитивному методу (табл. 2) [5].

Расчетные значения показателя преломления и средней дисперсии позволяют отнести

экспериментальные составы стекол к разряду хрусталей, не уступающих свинцовым хрусталам, но более легких, механически и термически прочных. Значения модуля упругости превышают таковые для листового стекла. Величина поверхностного натяжения сравнима со значениями для листового стекла, что благоприятно скажется на таких процессах как осветление стекломассы, формование изделий и огневая полировка поверхности.

Таблица 2

Результаты расчета свойств стекол

Свойство	Э	1	2	3
Плотность, ρ , кг/м ³	2766,6	2754,0	2761,1	2628,8
Показатель преломления, n_D	1,5592	1,5536	1,5575	1,5447
Средняя дисперсия, $\Delta n \cdot 10^5$	1153,7	1153,6	1141,8	1019,1
Модуль упругости E, ГПа	73,1	72,2	75,8	74,9
Модуль сдвига G, ГПа	29,7	29,1	30,5	30,4
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, град ⁻¹	82,3	90,5	87,6	94,2
Поверхностное натяжение, Н/м	0,3105	0,3156	0,2970	0,3098

Составы экспериментальных шихт представлены в табл. 3. Рассчитанные показатели для экспериментальных шихт находятся в пределах

нормы и обеспечат нормальный ход варки и осветления стекла.

Таблица 3

Составы экспериментальных шихт

Материал	Содержание в шихте, г, на 100 г стекла			
	Э	1	2	3
Кварцевый песок	65,33	64,32	66,32	68,45
Титановые белила	8,51	8,51	8,51	4,26
Цирконил	5,82	2,91	2,91	2,91
Глинозем	1,92	1,92	–	–
Борная кислота	–	–	7,17	3,58
Цинковые белила	6,02	6,02	4,02	–
Сода	8,62	20,69	20,69	20,68
Поташ	14,84	–	–	2,96
Селитра калиевая	–	7,31	7,31	3,48
Мел	–	–	–	13,6
Итого	111,06	111,68	116,93	119,9
Угар шихты	10,0	10,5	14,5	16,6

Термообработку шихт в виде таблеток диаметром 20 мм и высотой 15–20 мм, полученных путем трамбовки, осуществляли в интервале температур от 300 до 1200°C через 100°C с вы-

держкой при каждой температуре в течение 1 ч. Далее печь охлаждали, выполняли анализ продуктов термообработки: визуальный, гравиметрический и рентгенофазовый.

Визуальный анализ (рис. 1) наглядно показал, что корректировка состава эталонного стекла привела к снижению его тугоплавкости: в шихтах 1–3 интенсивное взаимодействие между

компонентами начиналось при более низких температурах, раньше появлялась жидкая фаза, что должно привести к лучшей их провариваемости.

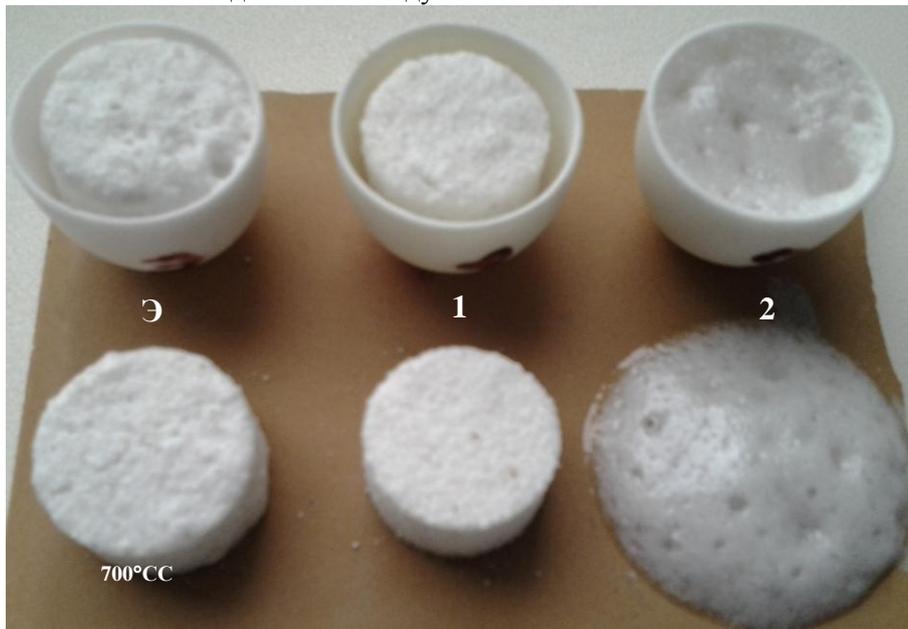


Рис. 1. Внешний вид экспериментальных шихт после термообработки при 800°С: Э – спекание; 1 – спекание с усадкой; 2 – остекловывание, вспенивание, растекание

Потери массы исследуемых шихт, связанные с испарением физической влаги и термической диссоциацией компонентов шихты, завершаются, в основном, при 700°С. Термообработка при более высоких температурах уже не при-

водит к снижению массы шихты (рис. 2). Величина потерь массы складывается из угара шихты и ее влажности (4–5 %) и согласуется с расчетными данными (см. табл. 3).

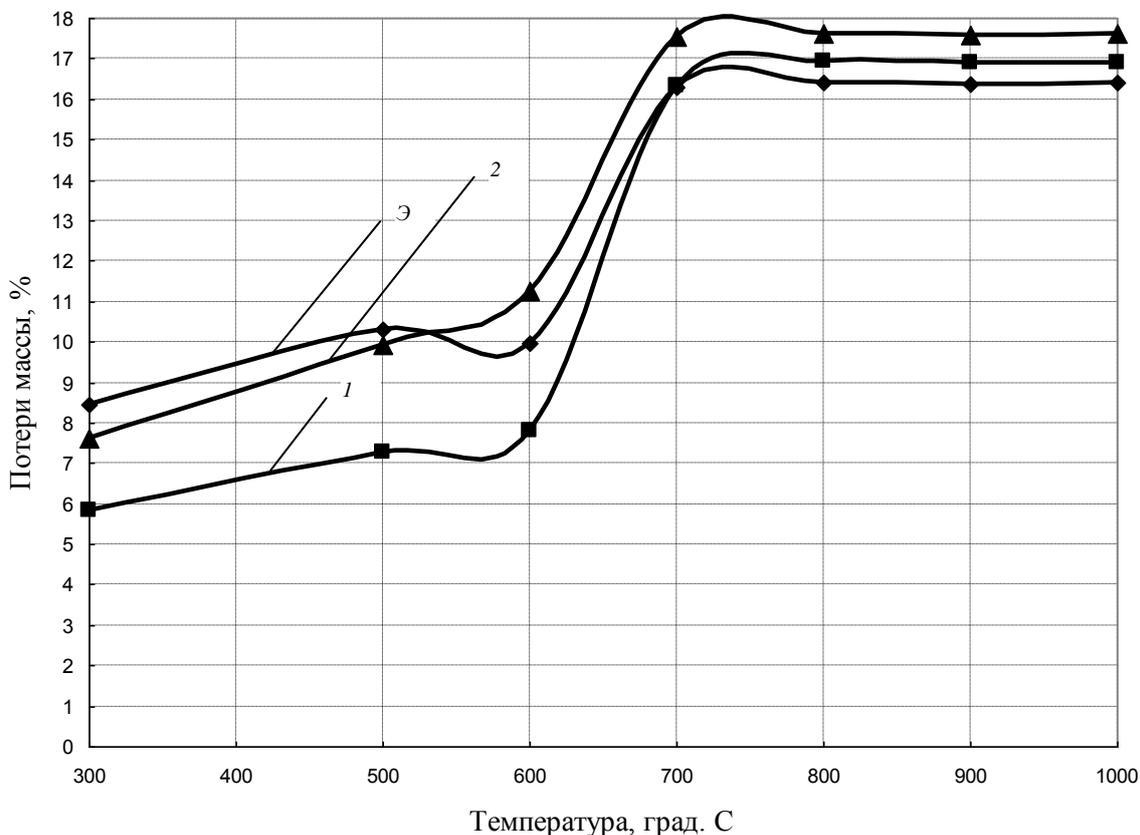


Рис. 2. Потери массы экспериментальных шихт при прокаливании

Зная химический состав стекла и тип силикатов, образующихся при взаимодействии сырьевых компонентов, рассчитали количество свободного (остаточного) кварца (табл. 4), которое снизилось для составов 1–3 в сравнении с эталонным составом. Можно предположить, что процесс их растворения (стеклообразования)

будет происходить быстрее. Присутствие в шихтах 1, 2 и 3 большего количества оксида натрия будет способствовать снижению высокотемпературной вязкости, также как и введение в составы 2 и 3 оксида бора, а в состав 3 – оксида кальция.

Таблица 4

Расчет силикатного состава и количества свободного кварца

Состав	Качественный силикатный состав	Количество связанного кварца		Количество свободного кварца, мас. %
		в молях	в мас. %	
Эталон	$2ZnO \times SiO_2$	0,037	69,85	30,15
	$ZrO_2 \times SiO_2$	0,0325		
	$Al_2O_3 \times SiO_2$	0,02		
	$K_2O \times 4SiO_2$	0,424		
	$Na_2O \times 3SiO_2$	0,243		
Состав 1	$2ZnO \times SiO_2$	0,037	75,2	24,8
	$ZrO_2 \times SiO_2$	0,016		
	$Al_2O_3 \times SiO_2$	0,02		
	$K_2O \times 4SiO_2$	0,172		
	$Na_2O \times 3SiO_2$	0,582		
Состав 2	$2ZnO \times SiO_2$	0,025	72,3	27,7
	$ZrO_2 \times SiO_2$	0,016		
	$K_2O \times 4SiO_2$	0,172		
	$Na_2O \times 3SiO_2$	0,582		
Состав 3	$ZrO_2 \times SiO_2$	0,016	80,6	19,4
	$CaO \times SiO_2$	0,143		
	$K_2O \times 4SiO_2$	0,172		
	$Na_2O \times 3SiO_2$	0,582		

Процесс растворения кварцевых зерен исследовали рентгенографически. Установлено, что интенсивность основного пика α -кварца ($d =$

$3,350 \text{ \AA}$) значительно снижается с повышением температуры, а также существенно зависит от состава стекла (рис. 3).

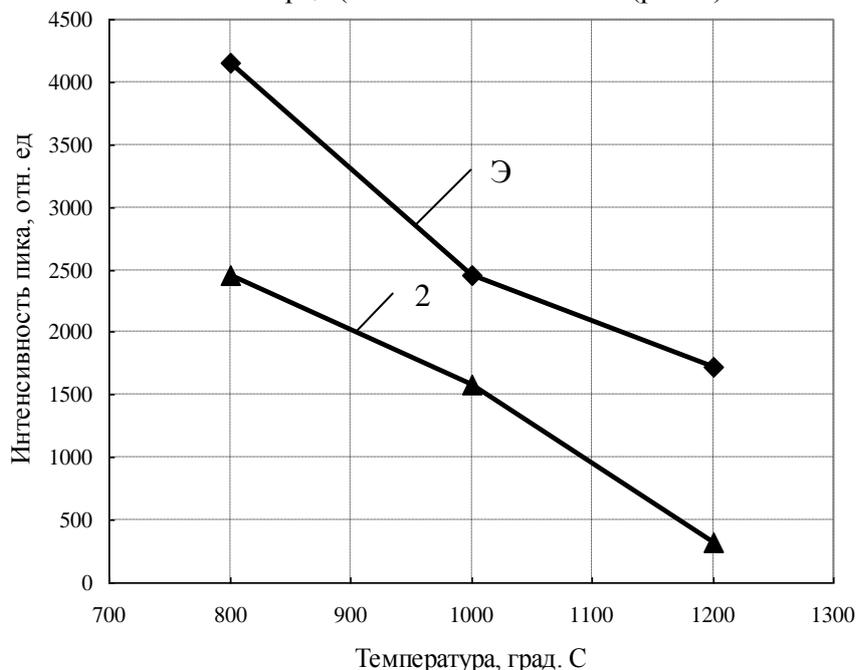


Рис. 3. Зависимость интенсивности пика α -кварца ($d = 3,350 \text{ \AA}$) от температуры обработки и состава шихты

Лабораторная варка стекол при температуре 1450°C и выдержке 1 ч подтвердила выводы о лучшей провариваемости стекол 1–3. Получены качественные, хорошо осветленные бесцветное

и окрашенные (синее – краситель CoO , пурпурно-фиолетовое – MnO_2) стекла (рис. 4), в то время как состав Э не проварился и не осветлился.

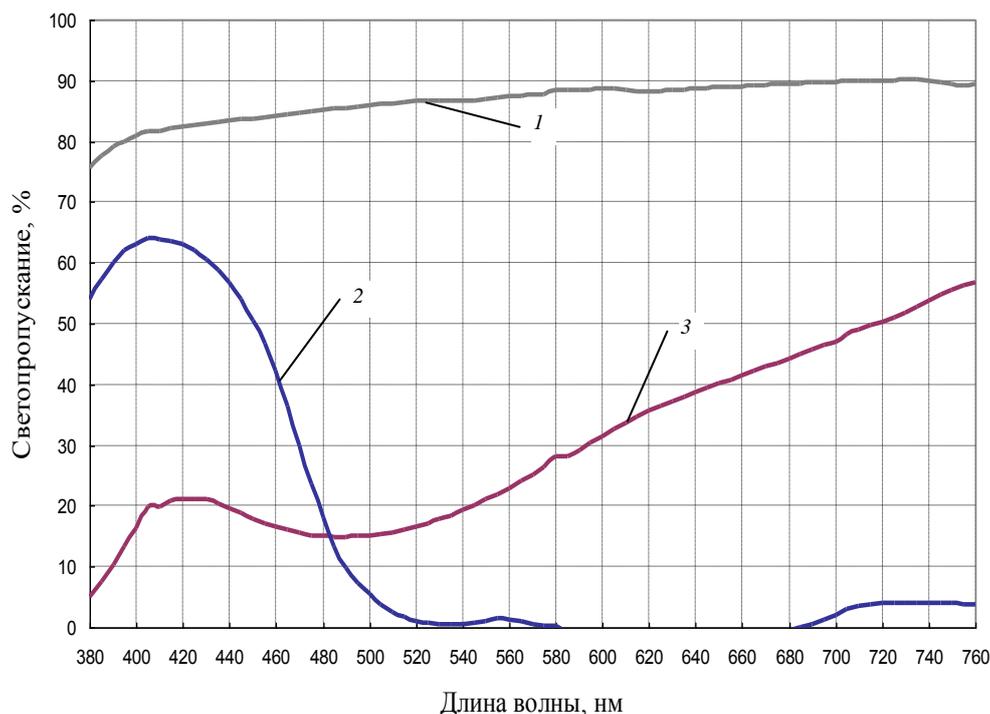


Рис. 4. Спектральное светопропускание бесцветного (1), синего (2) и пурпурно-фиолетового (3) стекла

По водостойчивости полученные стекла относятся ко II гидrolитическому классу, их микротвердость составляет от 5500 до 5800 МПа, склонность к кристаллизации крайне мала. Стекла могут быть окрашены в различные цвета.

Исследования показали, что составы 2 и 3 отвечают требованиям, предъявляемым как к эксплуатационным свойствам, так и технологическим характеристикам, и могут быть использованы для получения столовой посуды. Согласно классификации по ГОСТ 24315-80 разработанные составы стекол можно отнести к специальным бытовым стеклам для посуды и декоративных изделий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Анализ рынка стеклянной посуды в России в 2007–2011 гг., прогноз на 2012–2016 гг. – Демонстрационная версия отчета. М. BusinesStat. 65 с.
2. Гуляев Ю.А. Эксплуатационная надежность стекла и стеклоизделий // Стекло и керамика. 2008. №6. С. 3–12.
3. Жерновая Н.Ф., Бессмертный В.С., Жерновой Ф.Е., Брянцева И.Г. Особенности технологии и свойства титансодержащего хрустального стекла // Стекло и керамика. 2013. №10. С. 12–15.
4. Zhernovaja N.F., Bessmertnyi V.S., Zhernovoi F. E., Bryantseva I.G. Technological particulars and properties of titanium containing crystal glass. Glass and Ceramics. 2014. V.70. N.9-10. P. 365-369.
5. Аппен А.А. Химия стекла. – Л: Химия. 1974. 352 с.