

На правах рукописи



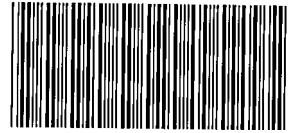
Царева Елена Владимировна

**ЮВЕЛИРНЫЕ ЭМАЛИ ДЛЯ БЛАГОРОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



005045949

Москва, 2012

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева» (РХТУ им. Д. И. Менделеева)

Научный руководитель -	Спирidonов Юрий Алексеевич Кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии стекла и силикатов
Официальные оппоненты -	Мелконян Рубен Гарегинович Проф. кафедры экологической безопасности Академии Международного Независимого эколого-политологического Университета (МНЭПУ), академик РАЕН, д.т.н. Соловьева Галина Юрьевна Кандидат технических наук, доцент Московский Государственный открытый Университет им. В. С. Черномырдина, проректор по учебной работе
Ведущая организация -	Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт)

Защита состоится «21» мая 2012 г. в «10:00» часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.12 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д.9) в конференц-зале

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д. И. Менделеева

Автореферат разослан «20» апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.12



Макаров Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Искусство изготовления эмалей и эмалирование известно с древних времен. Несмотря на то, что в настоящее время основное направление в эмалировочной промышленности принадлежит эмалированию черных и легких металлов, художественное эмалирование благородных металлов, прежде всего золота, серебра и их сплавов, не перестает привлекать внимание дизайнеров и производителей высокохудожественных сувенирных и ювелирных изделий.

Российское художественное эмалирование и живопись силикатными эмалями славятся великолепными изделиями, выполненными в разных техниках эмалирования. Однако в течение многих веков художественное эмалирование представляло собой более искусство, чем точную науку и нормированную технологию, а секреты ремесла передавались из поколения в поколение. В связи с этим воспроизведение многих декоративных художественных эмалей встречает определенные трудности. Особенно это касается опалесцирующих эмалей и эмалей, окрашенных коллоидными красителями в красно-розовую гамму цветов. Еще большие проблемы возникают при использовании технологии многократного обжига, которая в настоящее время часто применяется при изготовлении ювелирных изделий. Отсутствие стабильного декоративного эффекта, изменение цветности и светопрозрачности покрытия, его потемнение и в ряде случаев отслаивание являются негативными последствиями многообжиговой технологии эмалирования ювелирных изделий. Поэтому разработка новых составов художественных эмалей и технологических параметров их нанесения, обеспечивающих получение высококачественных художественных изделий, представляет актуальную задачу, решение которой поможет сохранить русские национальные традиции в декоративно-прикладном и ювелирном искусстве.

Цель работы. Расширение ассортимента художественных эмалей по благородным металлам для ювелирной промышленности. Разработка составов и технологических режимов получения окрашенных, опалесцирующих, глушенных эмалей со стабильными цветовыми характеристиками для ювелирных изделий, выполненных в технике «финифть» с использованием многообжиговой технологии.

Научная новизна. Установлено, что в калийсвинцовосиликатных эмалях стабильную насыщенную окраску розово-красных тонов вне зависимости от количества обжигов обеспечивает металлическое золото, выделяющееся при наводке в виде коллоидных частиц размером 40-60 нм, процесс формирования которых регулируется окислительными условиями варки.

Установлено, что опалесценция и глушение фосфорсодержащих калийсвинцовосиликатных эмалей обусловлены образованием при наводке

ликвационной структуры с размером капель до 20 мкм, в которых кристаллизуются ортофосфат свинца $Pb_3(PO_4)_2$, метафосфат калия KPO_3 и двойной калиево-бариевый ортофосфат $KBaPO_4$, с размером кристаллов (0,5-1,0 мкм).

Экспериментально установлено существование промежуточного контактного слоя, образующегося в процессе обжига между эмалью и сплавами благородных металлов – золота и серебра, обеспечивающего прочное сцепление между эмалью и подложкой. В составе этого слоя присутствуют как компоненты металла (Ag, Cu), так и компоненты эмали (Si, Pb, K, Zn), диффундирующие в металлическую подложку. Толщина переходного слоя при эмалировании серебра в 3-4 раза превышает толщину переходного слоя на золоте.

Практическая значимость. Показано, что представленные на рынке промышленные эмалевые фритты подвержены изменениям цветовых характеристик и степени опалесценции в процессе многократного обжига.

Разработан матричный состав бесцветной калийсвинцовосиликатной эмали и на его основе получены цветные и опалесцирующие эмали, окрашенные ионными (синие, зеленые, коричневые, светло-розовые и светло-фиолетовые) и коллоидными (красно-розовые) красителями. Эти эмали отвечают технологическим и физико-химическим требованиям, предъявляемым к художественным эмалям и сохраняют стабильные цветовые характеристики при многократном обжиге.

Установлено, что введение в матричный состав 2,5 мас.% оксида фосфора обеспечивает опалесценцию эмали; степень опалесценции можно регулировать наводкой при температуре 550-700°C от слабо опалесцирующих до практически глухих.

Новизна разработанных составов эмалей подтверждена патентом РФ № 2440934. Подана заявка на выдачу патента № 201114440 от 03.11.2011.

Рекомендуемые составы эмалей опробованы в условиях ООО «Зарипов Р. К.» при изготовлении ряда эмалированных ювелирных изделий из золота 750-й пробы.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на: V Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2009 (Москва, 2009); VI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2010 (Москва, 2010); VII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2011 (Москва, 2011).

Публикации. По материалам выполненных исследований опубликовано 3 печатные работы, получен 1 патент, подана 1 заявка на выдачу патента.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической и экспериментальной части, выводов, списка литературы

(130 отечественных и зарубежных источников) и приложения. Работа изложена на 153 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунков и 26 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приводятся краткие сведения о развитии художественного эмалирования в мире и в России. Охарактеризовано современное состояние промышленного изготовления фритт и их использования в декоративно-прикладном и ювелирном искусстве. Сформулирована цель исследования.

В обзоре литературы: рассмотрены техники эмалирования металлов и история развития эмальерного дела. Упомянуты об ученых, заложивших научные основы эмалирования металлов, как отечественных, так и зарубежных: В.В. Варгин, А. Петцольд, Г. Пешман, М.М. Шульц, Н.И. Минько, А. Дитцель, Л.Л. Брагина и др. Приводится информация о свойствах эмалей, необходимых для получения качественного покрытия на благородных металлах – механической прочности, термической устойчивости, термическом расширении и химической стойкости. Обсуждены механизмы образования эмалевого покрытия на металлической подложке, приведены данные о свойствах, влияющих на прочность сцепления, – смачивание, смачивающая способность, краевой угол смачивания, вязкость, поверхностное натяжение, адгезия. Рассмотрены гипотезы сцепления эмалевого покрытия и металла. Отмечено, что до настоящего времени процессы, происходящие на границе раздела материалов при эмалировании благородных металлов (золота и серебра), остаются малоизученными.

Приведены составы известных эмалевых покрытий, свойства эмалируемых металлов, технология получения художественных эмалевых покрытий на ювелирных изделиях. Рассмотрены технологические особенности получения эмалевого слоя на подложке из благородного металла, позволяющие залечивать дефекты покрытия при многократном обжиге. Рассмотрены вопросы окрашивания стекол в цвета красно-розовой гаммы и получения полупрозрачных опаловых стекол.

Исходя из анализа научно-технической литературы и в соответствии с поставленной целью сформулированы основные направления работы:

- Экспериментальное определение влияния многократного (до 10-15 раз) обжига на стабильность декоративных свойств промышленных эмалей, представленных на российском рынке.
- Определение области составов в калийсвинцовосиликатной системе, удовлетворяющих требованиям по температурному коэффициенту линейного расширения и химической стойкости, предъявляемым к эмалям художественного

назначения по благородным металлам. Изучение физико-химических свойств и оптимизация составов эмали в указанной системе.

- Разработка составов окрашенных и опалесцирующих эмалей на основе матричного состава фритты.
- Обработка технологических параметров получения эмалевых фритт и их нанесения на ювелирные сплавы золота и серебра.
- Выявление механизма сцепления разработанных эмалей с металлической подложкой.

Первая глава экспериментальной части посвящена описанию методик экспериментов. Синтез эмалевых стекол осуществляли в корундовых тиглях вместимостью 100 мл в лабораторной печи с карбидкремневыми нагревателями. при 1450-1470°C с выдержкой 60 минут. Тигель помещали в горячую печь. Выработку вели отливкой горячей стекломассы в воду. Для определения физико-механических свойств стекломассу отливали на металлическую плиту и подвергали отжигу при температуре 550°C.

Физико-химические свойства стекол определяли традиционными методами: плотность – гидростатическим взвешиванием, микротвердость – по величине отпечатка индентера Виккерса, водостойкость – по потерям массы стекла после кипячения в дистиллированной воде. Поверхностное натяжение рассчитывали по программе для определения свойств стекла (www.glassproperties.com). Стойкость составов в кислоте оценивали визуально по состоянию поверхности стекла после кратковременной (1-2 мин) обработки в серной кислоте и по изменению шероховатости поверхности материала вследствие воздействия кислоты, измеренной на профилометре ПРОФИ-130. Дилатометрические характеристики стекла определяли на приборе DIL 402 PC фирмы NETZSCH.

С целью исследования структуры и фазового состава материалов использовали качественный рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-3), оптическую (Полам Р-211) и электронную (Jeol JSM-6510LV) микроскопию, вторичную масс-спектроскопию (MiniSIMS).

Оптические характеристики материала (светопропускание) определяли на спектрофотометре Specord - M 400. Цветовые характеристики оценивали, используя спектры диффузного отражения, полученные на приборе Ocean Optics QE65000. Расчет цветовых координат проводили в трех колориметрических системах: CIE 1931 $L^*a^*b^*$, CIE XYZ, RGB.

Вторая глава экспериментальной части посвящена разработке бесцветной матричной эмали по благородным металлам – ювелирным сплавам золота и серебра. Сформулированы требования к разрабатываемому составу - эмаль должна прочно

держаться на подложке, не образовывать трещин и сколов при получении изделия, температура ее нанесения не должна превышать 790°C. Покрытие должно выдерживать многократную (до 10-15 раз) термообработку при температуре обжига без изменения внешнего вида и цветовых характеристик, иметь кислотостойкость, допускающую технологическую операцию отбеливания в 10%-й H₂SO₄ при 60°C.

На начальном этапе работы определена пригодность имеющихся на российском рынке промышленных эмалей к многообжиговой технологии. Результаты экспериментальной проверки показали, что исследованные составы не обладают стабильными цветовыми характеристиками при многократном обжиге (табл. 1).

Таблица 1.

Оценка пригодности существующих эмалевых фритт к многообжиговой технологии

Производитель	Марка эмали	Стойкость цвета*	T _{нап.} , °C	Хим. стойкость**
«Дулевские эмали» (Россия)	Непрозрачная опал 16	±	750	+
	Рубиновая 3	±	790	+
	Рубиновая 5	±	790	+
	Рубиновая 81	-	790	+
	Рубиновая 145	-	790	+
Thompson (Англия)	T201 Rose	-	780	+
	OP1 Rose	-	780	+
	OP3 White	-	780	+
Limoges (Франция)	P2002-T Рубиновая	-	700-730	+
	P2000-T Розовая	-	700-730	+
	P0607 Опал розовый	-	700-730	+
Schauer (Австрия)	AV5005** Красный	-	730-770	+
	AV1729* Винно-красный	±	700-730	+
	AV75*** Опал-розовый	-	770-820	+
	AV64*** Опал-белый	-	770-820	+

* - выдерживает 1-3 обжига
± выдерживает 5-7 обжигов
+ выдерживает 10 обжигов

** - белый налет
+ выдерживает отбеливание в кислоте без
видимых изменений

По результатам анализа литературных, коммерческих и рекламных источников для разработки художественных эмалей выбрана область составов в калийсвинцовосиликатной системе, наиболее часто используемой в художественном эмалировании. В сформированной выборке (более 40 составов) в области (мас.%): SiO₂ – 36,9-54,0%, PbO – 36,3-41,8%, K₂O – 2,0-16,5%, Al₂O₃ – 0-2,0%, B₂O₃ – 0-1,0%,

Na_2O – 0-15,0%, BaO – 0-3,5%, CaO – 0-4,0%, SnO_2 – 0-1,0%, ZnO – 0-6,2%, Sb_2O_3 – 0-1,0% расчетным путем определяли значение ТКЛР эмалей и их соответствие ТКЛР ювелирных сплавов. На основании проведенных расчетов выбрана и синтезирована серия составов для экспериментального определения физико-химических и технологических свойств фритт и покрытий.

По итогам экспериментов оптимизирован состав стекла, который далее был модифицирован с целью улучшения растекания эмали на подложке и повышения химической стойкости покрытия. В результате комплекса проведенных экспериментов разработан оптимальный матричный состав: SiO_2 – 40,7%, PbO – 38,7%, K_2O – 11,38%, V_2O_5 – 3,36%, BaO – 1,82%, ZnO – 3,8% (мас.%), отвечающий перечисленным выше требованиям.

Физико-химические свойства разработанного матричного состава бесцветной прозрачной эмали: ТКЛР, K^{-1} – $118 \cdot 10^{-7}$, T_g , °C – 471, $T_{н.д.}$, °C – 534, микротвердость, МПа – 5580, водостойкость (потери массы, г/см^2) – 0,26, поверхностное натяжение, МН/м – 229, красной угол смачивания, ° – 18. Разработанный состав отличается хорошей кроющей способностью и позволяет получать высококачественное покрытие, прочносцепленное с подложкой из ювелирных сплавов. Экспериментально установлено, что значения краевого угла смачивания, превышающие общепринятые ($\theta = 10^\circ$), при использованной технологии эмалирования ювелирных изделий не препятствуют получению качественного равнотолщинного покрытия.

Исследование контактного слоя на границе «эмаль – ювелирный сплав» проводили на композициях «матричная эмаль – золото 750 пробы» и «матричная эмаль – серебро 750 пробы». Результаты электронно-микроскопического исследования, проведенного совместно с рентгеноспектральным анализом, свидетельствуют о существовании переходного контактного слоя между эмалевым покрытием и металлом. В случае композиции «эмаль-серебро» переходный слой характеризуется неоднородной структурой; элементный состав этого слоя представлен как компонентами ювелирного сплава (Ag, Cu), так и компонентами эмали (Pb, Si, K) в различных концентрационных соотношениях (рис. 1). Толщина переходного слоя составляет 40-50 мкм. Аналогичные исследования на композиции «эмаль-золото» показали наличие подобного переходного слоя толщиной 10 мкм.

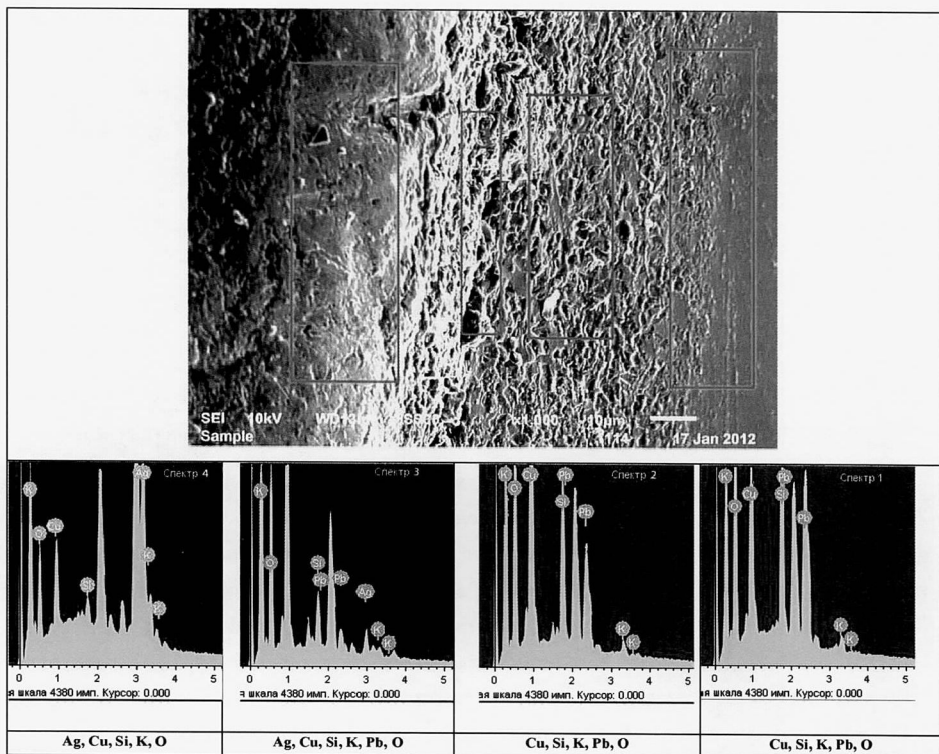


Рис. 1. Структура и элементный состав переходного слоя в системе эмаль-серебро

Химический состав приграничных слоев контактирующих материалов дополнительно изучен методом вторичной масс-спектропии при послойном травлении материала на толщину 12,2 нм. В слоях металла, примыкающих к контактной зоне, обнаружены компоненты эмали – свинец, цинк, калий, концентрация которых снижается при переходе в более глубокие слои металла (рис. 2). Аналогичным образом компоненты металла зафиксированы в слоях эмали, примыкающих к границе с металлом.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили формирование переходного слоя между эмалевым покрытием и подложкой из ювелирных сплавов. По-видимому, в основе наблюдаемого формирования переходного слоя лежат диффузия и физическое растворение компонентов эмали в металле. Вместе с этим можно предположить и окисление меди до ионного состояния, и ее диффузию в стеклофазу эмали. Очевидно, в прочность сцепления вносят вклад образование

переходного слоя, силы адгезии и механическое закрепление эмали на шероховатой подложке.

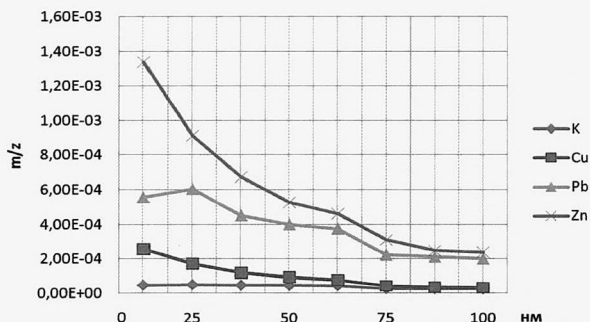


Рис. 2. Концентрационное распределение компонентов эмали в контактном слое

Проведено исследование влияния концентраций компонентов эмали (PbO, ZnO, V₂O₃, BaO), изменяющихся в пределах 0,4-2,0 мас.%, на технологические и физико-химические свойства эмалевого стекла. Показано, что изменение концентрации компонентов в указанных пределах не вносит значительных изменений в технологический режим нанесения эмали, прочность ее сцепления с подложкой и физико-химические свойства покрытия.

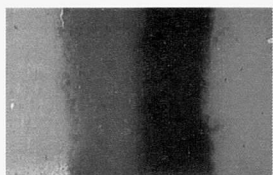


Рис. 3. Варианты цветной эмали на подложке из серебра.

На базе разработанного состава получены цветные эмали, окрашенные оксидами кобальта (0,05-0,2 мас.%), меди (II) (0,2-1,0 мас.%), хрома (0,1-1 мас.%) и ванадия (0,5-1,0 мас.%) (рис. 3).

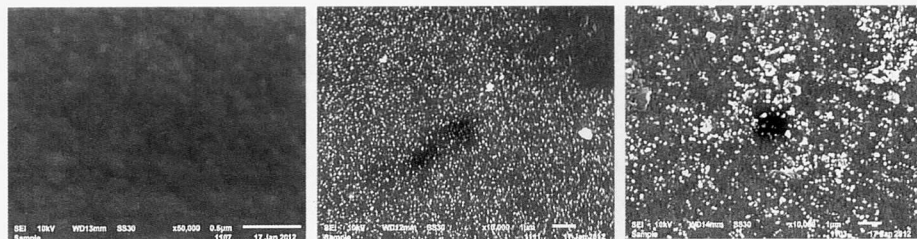
В третьей главе экспериментальной части приводятся результаты исследования по разработке художественной эмали красно-розовой гаммы цветов. Для получения эмалей этой гаммы исследованы оксиды неодима, эрбия, марганца (ионные красители), селениды кадмия и селен (молекулярные красители) и металлическое золото (коллоидный краситель). Ионы неодима и других редкоземельных элементов являются слабыми красителями и обеспечивают окрашивание эмали только в образцах большой толщины. В эмалевом слое толщиной около 1 мм окрашивание этими ионами оказалось незначительным. Увеличение концентрации ионов неодима и эрбия в стекле сверх 8% нецелесообразно, поскольку приводит к изменению свойств эмали и, как следствие, ее кроющей способности. Вместе с тем применение этих красителей в некоторых случаях возможно. Благодаря стабильности цветовых характеристик неодимсодержащих и эрбийсодержащих стекол вне зависимости от условий варки и

термообработки они могут быть использованы для получения эмалей светло-фиолетового и светло-розового тонов. Рекомендуемая концентрация ионов неодима и эрбия составляет 6-8 мас.%. Остальные изученные ионные красители не обеспечили требуемых декоративных качеств покрытия.

Использование сульфоселенидов кадмия в изученной системе не привело к положительному результату вследствие повышенной склонности фритт к кристаллизации с выделением PbSe и образования «печенки» (потемнения цвета).

Для разработки эмали, окрашенной коллоидным золотом, синтезировали серию стекол с различным соотношением $\text{SiO}_2:\text{PbO}$ и введением SnO_2 . Золото вводили в шихту через KAuCl_4 . Отмечено, что многие синтезированные составы склонны к образованию «печенки» в результате интенсивного восстановления золота до металлического состояния и формирования коллоидных частиц более 60 нм. Для предотвращения этого явления были предприняты шаги по увеличению окислительного потенциала шихты путем частичной замены поташа калиевой селитрой (4 мас.% K_2O). Одновременно в процессе варки эмали осуществляли дополнительную подачу компрессионного воздуха в газовое пространство печи. Стекло вырабатывали отливкой в воду. Полученный гранулят термообработывали с целью наводки цвета по двухступенчатому режиму с выдержкой при разных температурах в течение различных временных интервалах. Этот эксперимент позволил оптимизировать режим термообработки. Оптимальный режим включает: нагрев гранулята до 450°C , выдержку при этой температуре в течение одного часа, нагрев до 600°C и выдержку при этой температуре в течение двух часов. Охлаждение гранулята осуществляется на воздухе.

Многokrатный обжиг при температуре 790°C не приводит к изменению цвета, что свидетельствует о стабильности состава и структуры окрашивающих центров. Известно, что окрашивание стекол соединениями золота обусловлено образованием при наводке коллоидных частиц размером 10-60 нм. В настоящем исследовании образование коллоидных частиц было подтверждено электронно-микроскопическим исследованием (рис. 4). Видно, что в исходной фритте коллоидные образования отсутствуют. Наводка при 600°C сопровождается образованием частиц размером 30-60 нм, а наводка при 700°C приводит к росту частиц до 150-200 нм и их срастанию в агломераты размером до 500 нм и более.



Исходная фритта

*Фритта после наводки при
600°C*

*Фритта после наводки при
700°C*

Рис. 4. Структура эмалевой фритты в зависимости от температурного режима наводки

Практический режим эмалирования ювелирных изделий синтезированными эмальями включает нанесение суспензии наведенной фритты на металлическую подложку и обжиг при 790°C. Показано, что такое существенное повышение температуры обжига не изменяет цветовых характеристик покрытия вследствие его незначительной продолжительности. Более того, даже многократный обжиг при 790°C не сказывается на цветовых характеристиках покрытия. По-видимому, в отличие от существующих эмалевых фритт, окрашенных коллоидным золотом, стабильность цвета разработанных эмалей определяется ее более высоким окислительным потенциалом матричного состава, содержащего повышенное количество оксида свинца.

Многие известные составы эмалей, окрашенных коллоидным золотом, включают сильный окислитель – оксид мышьяка, который повышает окислительный потенциал эмали, что препятствует росту коллоидных частиц выше 60 нм. В разработанном составе оксид мышьяка не используется, но необходимый уровень окислительной способности стекла обеспечивается повышенным содержанием оксида свинца.

Четвертая глава экспериментальной части посвящена разработке состава опалесцирующей эмали. Известно, что универсальными глушителями, применяемыми для получения опаловых и матовых стекол и эмалей, являются соединения фтора, фосфора и мышьяка. В настоящем исследовании в качестве глушителей были опробованы фтор и оксид фосфора. Помимо своей основной функции (глушения стекла), вводимые добавки не должны ухудшить ни кроющую способность эмали, ни ее физико-химические свойства.

В качестве основы для создания глушеной эмали использовано калийсвинцовосиликатное матричное стекло. Стекломассу варили в лабораторной стекловаренной печи и выработывали отливкой на стальную плиту. Отформованные диски диаметром 40-50 мм отжигали в муфельной печи при 550°C.

Количество вводимого фтора (в пересчете на фтор-ион) изменяли от 0,1 до 1,6 мас.% с шагом 0,3 мас.%. При содержании фтора до 0,7% стекло остается прозрачным, опалесценция не наблюдается. При увеличении концентрации фтора свыше 1 мас.% стекло полностью глушится, при этом сильная опалесценция наблюдается уже после выработки фритты в воду, а при нанесении эмалевого покрытия на металл эмаль заглушается полностью. Таким образом, получать опалесцирующие эмали с различной степенью глушения при использовании фтора затруднительно и неудобно с практической точки зрения, особенно учитывая высокую летучесть фтора в условиях варки (до 40 – 50%). В связи с этим, фтор был исключен из дальнейших исследований.

Оксид фосфора вводили в шихту эмалевого фритты через фосфат аммония в количестве (в пересчете на оксид) 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 и 3,5 мас.% (сверх 100 %). С целью регулирования светопропускания эмалевую фритту термообработывали в печи при температурах 550; 600; 650 и 700°C. Из всех исследованных составов наибольшую степень глушения проявляет эмаль с добавкой оксида фосфора 2,5%. При большем и меньшем содержании этого компонента светопропускание стекла возрастает. Увеличение температуры наводки приводит к снижению светопропускания оптимального состава от 70 до 45% (при толщине 1 мм) и от 55 до 20% (при толщине 2 мм) (рис. 5). Таким образом, стекла с концентрацией оксида фосфора 2,5% позволяют

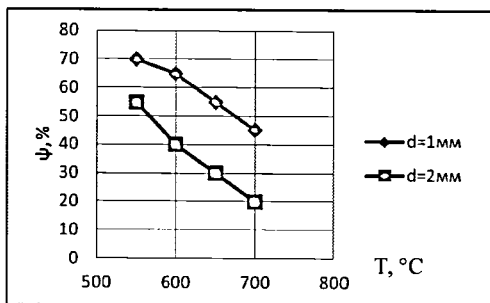


Рис. 5. Влияние температуры термообработки на светопропускание эмалевых стекол толщиной 1 и 2 мм, содержащих 2,5 мас.% оксида фосфора

получать широкий спектр эмалевых покрытий с различной степенью глушения.

Оксид фосфора широко применяется для глушения кальцийалюмосиликатной системы при получении коврово-мозаичной плитки, глушенных облицовочных плит, стекломрамора и других

строительного назначения. В стеклах изученной системы оксид фосфора до настоящего времени применялся ограниченно. Результаты настоящего исследования продемонстрировали возможность использования оксида фосфора при синтезе художественных эмалей. В связи с этим представляет интерес изучение механизма опалесценции калийсвинцовосиликатных стекол в присутствии оксида фосфора. Для определения структуры и фазового состава изученных стекол использовали оптическую микроскопию и

рентгенофазовый анализ. На микрофотографиях стекла, термообработанного при 600°C, наблюдается каплевая ликвационная структура с размером капель до 20 мкм (рис. 6). Видно, что внутренняя область капель закристаллизована, причем размер кристаллов составляет 0,5-1,0 мкм.

Методом РФА установлено, что фазовый состав капель представлен кристаллами ортофосфата свинца ($Pb_3(PO_4)_2$), метафосфата калия (KPO_3), двойного калиево-бариевого ортофосфата ($KBaPO_4$). Наличие указанных кристаллических фаз и их соотношение изменяется при изменении концентрации глушителя. Таким образом, в стеклах калийсвинцовосиликатной системы эффект глушения связан с ликвационным расслоением стекол и их кристаллизацией при наводке. При проведении многократных обжигов светопропускание эмалевых покрытий изменяется незначительно вследствие малого времени обжига, что обеспечивает получение стабильного декоративного эффекта и заданную степень опалесценции.

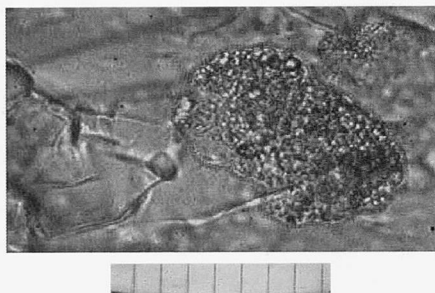


Рис. 6. Микрофотография ликвационного образования, закристаллизованного в процессе наводки фосфатной эмали при 600°C (одно деление линейки составляет 3 мкм)

Введение оксида фосфора в количестве до 3,5 мас.% не ухудшает кроющих свойств эмали и ее химическую стойкость. Исследования показали, что фритта хорошо растекается на подложке при температурах 790°C, образует на ней гладкое блестящее покрытие, выдерживающее отбеливание металла в кислоте без видимых следов деградации.

Цель заключительного этапа исследования состояла в разработке опалесцирующих эмалей красно-розовых оттенков. В качестве красителей опробовали оксиды редкоземельных элементов – неодима, эрбия и церия. Благодаря стабильности цветовых характеристик при наводке в присутствии оксида фосфора возможно получение эмалей с заданной степенью глушения и с заданными цветовыми характеристиками. В качестве основного состава использовали матричную эмаль с добавкой глушителя – оксида фосфора в концентрации 2,5 мас.%

и одного из ионных красителей – Nd_2O_3 (8 мас.%), Er_2O_3 (8 мас.%), CeO_2 (2 мас.%). При различных режимах наводки получены опалесцирующие эмали с разной степенью глушения светло-розовых (эрбий), светло-фиолетовых (неодим) и желтых (церий) тонов. Спектр диффузного отражения эмали, окрашенной неодимом, на золотой подложке представлен на рис. 7. Видно, что спектр разработанной эмали практически совпадает со спектром эмали производства завода «Дружная горка» (Россия). Цветовые характеристики этих эмалей также практически совпадают (табл. 2).

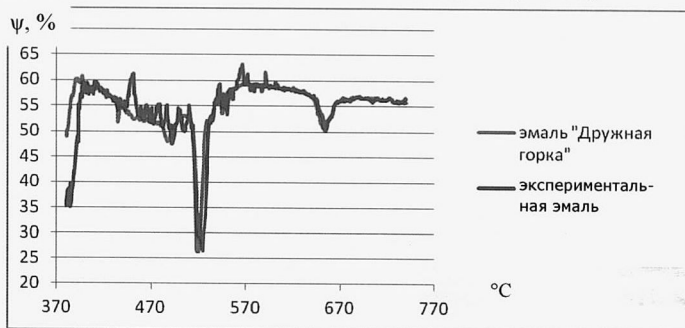


Рис. 7. Спектры диффузного отражения светло-розовой эмали завода «Дружная горка» и экспериментальной эмали, окрашенной неодимом, на золотой подложке

Разработанные эмали светлых тонов, окрашенные ионными красителями, рекомендуются в качестве фоновых покрытий для изготовления ювелирных изделий в технике «финифть».

Для получения эмалей более насыщенного цвета использовали матричный состав эмали с добавкой глушителя P_2O_5 (2,5 мас.%) и коллоидного красителя - золота (0,0073% масс.%). Термообработку с целью наводки фритты проводили по оптимальному режиму, разработанному для прозрачных золотосодержащих эмалей. На рис. 8 представлены спектры диффузного отражения эмалей на золотой подложке. Цветовые характеристики этой эмали в различных системах цветовых координат представлены в табл. 2. Установлено, что спектр диффузного отражения опалесцирующей эмали, окрашенной коллоидным золотом, практически не изменяется при многократных обжигах, включающих 1, 5, 10 ступеней при температуре 790 °С. Соответственно, остаются практически неизменными цветовые характеристики покрытий (табл. 2). Опалесцирующие эмали, окрашенные золотом, рекомендуются как самостоятельное декоративное покрытие ювелирных изделий, а также для живописи по фоновым эмалям.

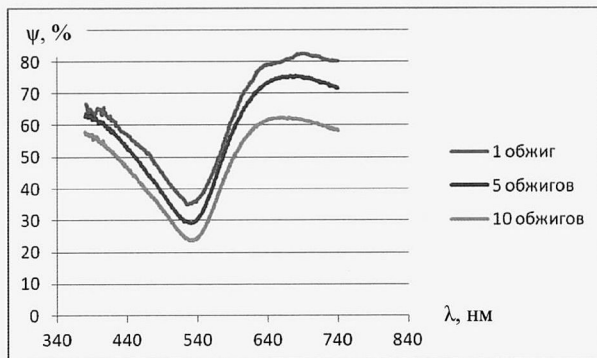


Рис. 8. Спектры диффузного отражения опалесцирующей эмали, окрашенной коллоидным золотом

Таблица 2. Координаты цветности опаловых эмалей.

Описание образца	Изображение образца	Координаты XYZ	Координаты RGB	Координаты L*a*b*
Опаловая эмаль, окрашенная Nd_2O_3 , глушитель P_2O_5		X = 67,54 Y = 53,29 Z = 21,47	R = 250 G = 225 B = 195	CIE L* = 82,1 CIE a* = 3,9 CIE b* = 2,7
Образец эмали завода «Дружная горка»		X = 63,71 Y = 56,43 Z = 19,03	R = 255 G = 241 B = 194	CIE L* = 79,9 CIE a* = 3,8 CIE b* = 2,9
Розовая опалесцирующая эмаль, окрашенная коллоидным золотом				
1 обжиг при температуре 790°C		X = 70,23 Y = 55,84 Z = 17,68	R = 146 G = 74 B = 86	CIE L* = 86,2 CIE a* = 29,1 CIE b* = 4,7
5 обжигов при температуре 790°C		X = 66,04 Y = 49,12 Z = 16,59	R = 152 G = 71 B = 91	CIE L* = 75,5 CIE a* = 27,5 CIE b* = 2,7
10 обжигов при температуре 790°C		X = 55,7 Y = 41,16 Z = 14,51	R = 166 G = 70 B = 93	CIE L* = 70,3 CIE a* = 26,8 CIE b* = 0,4

* Координаты рассчитаны на OceanOptics QE65000.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Экспериментально установлено, что существующие промышленные эмали для благородных металлов не обладают стабильными цветовыми характеристиками при многократном обжиге.
2. Разработан матричный состав бесцветной эмали в системе $K_2O-PbO-SiO_2$ ($SiO_2 - 40,7\%$, $PbO - 38,7\%$, $K_2O - 11,38\%$, $B_2O_3 - 3,36\%$, $SnO_2 - 0,91\%$, $BaO - 1,82\%$, $ZnO - 3,46\%$ (мас.%)), позволяющий получать высококачественное покрытие, прочносцепленное с подложкой из ювелирных сплавов, имеющее температуру обжига $790^\circ C$ и уровень химической стойкости, допускающий отбеливание эмалированного изделия в 10% -й H_2SO_4 .
3. На основе матричного состава разработаны цветные эмали, окрашенные ионными (синие, зеленые, коричневые, светло-розовые и светло-фиолетовые оттенки) и коллоидными красителями (насыщенный розовый цвет) и выдерживающие многократный обжиг до 10 раз без видимого влияния на цветовые характеристики.
4. Установлено, что в калийсвинцовосиликатных составах фтор интенсивно заглушает стекло, что не позволяет получать опалесцирующие эмали с регулируемым светопропусканием. На основе матричного состава фритты разработаны опалесцирующие эмали, содержащие $2,5$ мас.% оксида фосфора, который вызывает ликвационное расслоение структуры с размером капель 20 мкм, кристаллизующиеся с образованием различных орто и метафосфатов свинца, калия и бария размером кристаллов $0,5-1,0$ мкм.
5. Выявлено наличие переходного слоя между подложкой из ювелирного сплава и эмалевым покрытием. В этом слое зафиксированы как компоненты эмали (Pb, Zn, K, Si), так и компоненты подложки (Cu, Ag). Толщина контактного слоя на золотой подложке составляет 10 мкм, на серебряной – $40-50$ мкм.
6. Отработаны технологические режимы получения розовых опалесцирующих эмалевых фритт, включающие варку эмали при температуре $1450-1470^\circ C$ с выдержкой в течение 60 минут, принудительную подачу воздуха в газовое пространство печи для повышения окислительного потенциала среды и последующую наводку гранулята по двухстадийному режиму: 1 ступень – выдержка при $450^\circ C$ в течение 1 часа, 2 ступень – выдержка при $600^\circ C$ в течение 2 часов. Результаты работы опробованы в производственных условиях ООО «Зарипов Р.К.»; разработанные эмалевые фритты использованы для изготовления эмалированных ювелирных изделий из сплавов золота и серебра.

Примеры ювелирных изделий, покрытых разработанными эмалями

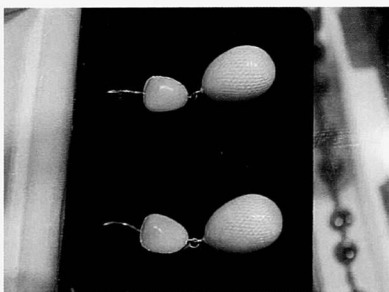


Живопись по опаловой эмали (финифть). Эмаль с красителем CeO , эмаль нанесена на гильшированную поверхность золота 750-й пробы. Температура наводки 600°C .



Металл: золото 750° пробы.

Эмаль: синяя прозрачная сверху, желтая опаловая эмаль в нижних лепестках цветка (краситель CeO). Опаловая эмаль нанесена на ручную гильшировку, с последующей росписью. Температура наводки 600°C .



Металл: золото, серебро. Замок сережек сделан из золота 585° пробы, яичко – подвеска из серебра 960° пробы. Яичко покрыто розовой опаловой эмалью (краситель Au). Температура наводки 600°C .



Эмаль: опаловая (опалесцирующая) без красителя, нанесена на гильшированную поверхность золота 750-й пробы. Температура наводки 600°C .

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Царева Е.В., Спиридонов Ю.А. Декоративные эмали по благородным металлам// Стекло и керамика. – 2011. – №9. – С. 40–41.
2. Царева Е.В., Пирогова М.Ф., Спиридонов Ю.А. Глушеные и опаловые эмали по благородным металлам// Стекло и керамика. – 2011. – №11. – С. 29–30.
3. Царева Е.В., Спиридонов Ю.А. Исследование контактного слоя на границе эмаль-металлическая подложка// Стекло и керамика. – 2011. – №7 (принято к опубликованию).
4. Спиридонов Ю.А., Царева Е.В., Бudyко Е. Эмали по благородным металлам// Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. трудов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2010. – Т. XXIV, №6. – С. 47–50.
5. Спиридонов Ю.А., Царева Е.В. Особенности варки и выработки розовых опаловых эмалей// Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. трудов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2010. – Т. XXIV, №2. – С. 45–47.
6. Пат. №2440934 Российская Федерация; С1, С03С 8/10, от 10.06.2010 Ювелирная эмаль/ Спиридонов Ю. А., Царева Е.В.