

Э. Бреполь

Художественное эмалирование

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 66.0
ББК 35
Э1

Э1 **Э. Бреполь**
Художественное эмалирование / Э. Бреполь – М.: Книга по Требованию, 2023. – 125 с.

ISBN 978-5-458-34425-8

ISBN 978-5-458-34425-8

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2023
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2023

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

1.3. Легкие металлы

Практическое значение имеют лишь алюминий и его сплавы. Для эмалирования хорошо зарекомендовал себя сплав высокой прочности следующего состава: 2,25% Cu, 1,0% Mg, 0,6% Si, 0,25% Cr, остальное — Al. Низкая точка плавления алюминия (659° C) и еще более низкие температуры плавления эвтектического сплава обуславливают применение легкоплавких эмалей. Эмалированный алюминий широко используют в строительстве из-за его невысокой плотности.

1.4. Медь

Благодаря особым химическим и физическим свойствам меди сцепление эмали с ней особенно прочное. Относительно высокая температура плавления (1084° C) гарантирует устойчивость металла при оплавлении эмали. Стоимость материала от общей стоимости художественного изделия невелика. Таким образом, медь имеет то же значение в художественном эмалировании, что и листовая сталь в промышленном. В качестве основы медь идеально подходит для непрозрачных эмалей. На прозрачные эмали большое влияние оказывает цвет меди: они темнеют, приобретают бурый оттенок; красные тона превращаются в «грязные» красно-коричневые. Этого можно избежать, если предварительно нанести на медь бесцветную прозрачную эмаль (фондон) или использовать подложку из серебряной фольги.

1.5. Эмалировочный томпак

В данном случае речь идет о сплаве¹ меди с цинком с содержанием цинка 3—5%. Температура плавления его достаточно высока (1055—1065° C), так что при обжиге эмали не возникает никаких затруднений. Термическое расширение сплава из-за наличия цинка несколько выше, чем у чистой меди, но возникающие напряжения выравниваются благодаря упругости эмали. Особое преимущество эмалировочного томпака заключается в его светло-желтой окраске, и поэто-

му цвета эмали на томпаке чистые и яркие. Томпак, как правило, используют для изготовления серийных изделий небольшого размера, например значков и эмблем. При эмалировании больших по площади изделий появляется опасность скалывания эмали. На томпаке эмаль обжигают от двух до четырех раз. Все другие сплавы меди, такие как латуни с более высоким содержанием цинка, нейзильбер, бронза, для эмалирования не подходят.

1.6. Серебро и сплавы серебра

Благодаря высокой отражательной способности серебро придает прозрачным — в особенности зеленым и голубым — эмалям бриллиантовый блеск, хотя некоторые эмали взаимодействуют с серебром и изменяют свою окраску: отдельные красные тона становятся коричневыми, непрозрачные белые приобретают по краям желтую окраску, а опалицирующая эмаль становится заглашенной. В таких случаях серебро перед нанесением эмали покрывают изолирующим слоем прозрачного фондона. Несмотря на то, что чистое серебро имеет высокую температуру плавления (1060,5° C), при обжиге эмали тонкая серебряная фольга и серебряные перегородки могут оплавиться.

Вследствие высокого значения коэффициента термического расширения и отсутствия химического взаимодействия сцепление эмали с чистым серебром недостаточно прочно. Поэтому на прочеканенные листы из-за дополнительно возникших при формообразовании напряжений нельзя сразу же наносить эмаль. Литые изделия должны иметь равномерную толщину стенок, их нельзя дорабатывать и выглаживать чеканом. Чтобы увеличить сцепление эмали с серебром, рекомендуется придавать металлической основе большую шероховатость, например гравировкой, гильошированием, травлением и т. д.

У сплавов серебра благодаря присутствию в них меди сцепление эмали с основой значительно прочнее, а термическое расширение меньше, что улучшает свойства покрытия.

При содержании меди свыше 9% температура плавления сплава 779° C, так что большинство эмалей по температу-

¹ Эмалировочный томпак Л90 содержит до 10% цинка, остальное — медь. (Прим. ред.).

рам обжига не подходит. Для эмалирования рекомендуется сплав 970-й пробы, температура плавления которого достаточно высока и составляет 900—930° С, а наличие 3% меди заметно улучшает сцепление эмали со сплавом.

1.7. Золото и сплавы золота

Теплый желтый цвет чистого золота гармонично сочетается со всеми оттенками эмали. Особую яркость и выразительность придает золото красным тонам. При выборе цвета эмали необходимо учитывать, что голубые и зеленые эмали отливают желтизной из-за цвета основы.

Температура плавления золота довольно высокая (1063° С), термическое расширение несколько выше, чем у эмали, поэтому можно безбоязненно наносить эмаль на любые изделия из золота. Несмотря на отсутствие химического взаимодействия сцепление эмали с металлом прочное. Однако высокая стоимость золота ограничивает его применение. Сплавы золота ниже 750-й пробы для эмалирования не подходят. Сплавы с более высоким содержанием золота имеют довольно высокую температуру плавления. Для усиления яркости эмалей

содержание серебра в сплавах должно быть больше, чем меди.

Для художественного эмалирования хорошо зарекомендовали себя сплавы золота 750-й пробы. Температуры плавления этих сплавов достаточно высокие; прочность сцепления с эмалью удовлетворительна; цвета эмали более яркие, чем при использовании чистого золота и, наконец, уменьшение содержания чистого золота в сплаве уменьшает стоимость изделий.

1.8. Платина

Из всех эмалируемых металлов самый низкий коэффициент термического расширения у платины. Но при небольших напряжениях изгиба эмаль скалывается в силу отсутствия химической связи и низкой прочности сцепления. Лишь придавая поверхности шероховатость, можно добиться удовлетворительного сцепления эмали с металлом. Цвета эмалей на платине устойчивы. Благодаря высокой температуре плавления (1773,5° С) обжиг эмали не представляет трудности. Но из-за высокой стоимости платины практического значения как основа для нанесения эмали она не имеет.

2. Эмаль как материал

2.1. Эмаль

Эмаль — это образовавшаяся посредством частичного или полного расплавления стекловидная застывшая масса неорганического, главным образом, окисного состава, иногда с добавками металлов, нанесенная на металлическую или керамическую основу.

Другие материалы и покрытия, которые не соответствуют этому определению, несмотря на то, что они наносятся на металл и применяются для тех же целей, не следует связывать с понятиями «эмаль» или «эмали». Так, например, эмалевым лаком называют очень блестящую эмалевую краску, а эмалированной проволокой — покрытую эмалевой изоляционной краской медную проволоку.

Термином эмаль автор обозначает как материал, так и всю технологию изготовления художественных изделий, декорированных эмалью. Металл и стекло — два совершенно различных материала — соединяются друг с другом. Отсюда возникают не только исключительные художественные возможности, но также и сложные технические проблемы. Термические характеристики предназначенных для эмалирования специальных стекол должны соответствовать термическим характеристикам металла основы; в результате обжига между этими материалами должно осуществляться соединение без использования связующего материала.

2.2. Стекло

Несмотря на свои особенности, эмаль относится к группе стекол, поэтому прежде чем освещать специальные проблемы эмалирования, следует остановиться на общих сведениях о стекле. Стекло обладает характерными особенностями:

светопропусканием, водо- и кислотостойкостью, хрупкостью; не горит. Кроме того, стекло полностью изотропно, т. е. обнаруживает одинаковые физические свойства во всех направлениях, так как не имеет кристаллической решетки. Следовательно, стекло аморфно и может восприниматься как «застывшая» жидкость. Благодаря хорошей формуемости в размягченном состоянии стекло используют для хозяйственных целей и в строительстве.

Современные способы модификации составов стекла позволяют разнообразить его свойства, что значительно расширяет область его применения в науке и технике. Стекло получают в результате сплавления компонентов-стеклообразователей с флюсами и стабилизаторами.

Наиважнейшим стеклообразователем и соответственно основой всех неорганических стекол и эмалей является окись кремния (SiO_2), вводимая в шихту в виде кварцевого песка. Стеклообразователями служат также трехокись бора B_2O_3 , фосфорный ангидрид P_2O_5 и др. В качестве флюсов используют в большинстве случаев карбонаты, нитраты и сульфаты щелочных металлов.

Лишь в конце прошлого столетия удалось расплавить при температурах 1800—2000° С двуокись кремния в виде чистого горного хрусталя, т. е. основу всех стекол, сразу без добавок. Это кварцевое стекло применяют для высококачественных изделий, используемых, например, в светотехнике. Технология изготовления кварцевого стекла очень трудоемкая и дорогостоящая.

Широко применяемые стекла должны изготавливаться из недорогого легкодоступного сырья с применением простой технологии. Доступные исходные компоненты, как например песок высокой сте-

пени очистки, используют для получения кремниевой кислоты. Добавление к песку флюсов заметно понижает температуру плавления: обычное битое и тарное стекло плавят при температурах 1350—1500° С.

Наиболее хорошо зарекомендовал себя следующий состав шихты: песок, доломит, известь, сода с добавлением полевого шпата и каолина. Полученное кальциево-натриево-силикатное стекло имеет следующее соотношение мольных долей: $\text{CaO}:\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1:1:6$.

Вместе с исходными материалами в расплав неизбежно попадают примеси, которые влияют на свойства стекла и особенно на его цвет.

2.3. Стекловидное состояние

Кюне [29] обобщил различные взгляды на стекло: «Стекла являются изотропными, находящимися в термодинамическом метастабильном равновесии телами с ближним порядком в определенных точечных положениях. Стекловидное состояние при температурах ниже интервала плавления соответствует высокотемпературному, т. е. состоянию при температурах выше линии ликвидуса диаграммы состояния. Фиксирование этого состояния является функцией времени охлаждения и степени упорядочения. При охлаждении продуктов плавления соответствующие степени упорядочения стекловидного состояния достигаются тем полнее, чем больше времени требуется

для образования термодинамически стабильной системы».

Это означает, что стекла аморфны, их можно рассматривать как переохлажденную жидкость. Они изотропны, т. е. физические свойства этих аморфных тел проявляются одинаково во всех направлениях. Стекла не имеют кристаллической структуры, области дальнего порядка отсутствуют.

Стекло имеет трехмерную структурную сетку, состоящую из четырехугольников SiO_4 , которые соединяются друг с другом кислородными мостами. Эта структурная сетка построена неравномерно, т. е. наблюдается разупорядоченность кристаллической решетки. Высокая степень разупорядоченности типична для структуры стекла в противоположность кристаллам, которые в идеальном случае упорядочены геометрически в совершенстве.

2.4. Сырье для изготовления эмали

Как уже было описано в п. 2.2, варку стекла осуществляют из стеклообразователей (диоксида кремния, триоксида бора и т. д.) и модификаторов (окиси щелочных и щелочно-земельных металлов) с добавлением красящих окислов металлов, окисей алюминия, свинца, соединений фтора и т. д.

Между большинством кислых стеклообразующих окислов и основными стекломодифицирующими окислами не должно существовать стехиометрической про-

Таблица 1. Тугоплавкое сырье для изготовления эмалей

Торговое наименование	Химическое наименование	Химическая формула	Массовая доля нелетучих компонентов	Влияние на свойства эмали
Кварц	Диоксид кремния	SiO_2	100% SiO_2	Улучшаются механические свойства; прочность при сжатии, упругость и химическая стойкость
Полевой шпат:	Алюмосиликат:			Действие полевых шпатов на эмаль определяется свойствами внесенных окислов
калиевый	калия	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	100%	
кальциевый	кальция	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	окислов по	
натриевый	натрия	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	формуле	
Магнезит	Углекислый магний	MgCO_3	47,8% MgO	Способствует выделению глушителей, повышает температуру плавления

Таблица 2. Легкоплавкие компоненты (флюсы)

Торговое наименование	Химическое наименование	Химическая формула	Массовая доля нелетучих компонентов	Влияние на свойства эмали
Борная кислота	Ортоборная кислота	H_3BO_3	56,5% B_2O_3	Важнейший стеклообразователь; снижает поверхностное натяжение
Бура	Тетраборат натрия	$Na_2B_4O_7$	52,8% B_2O_3	Улучшает механические свойства, термостойкость
Сода	Карбонат натрия	Na_2CO_3	58,5% Na_2O	Улучшает блеск и плавкость; повышает термическое расширение
Поташ	Карбонат калия	K_2CO_3	68,2% K_2O	Оказывает действие подобно соде, но придает эмали больший блеск
Известковый шпат	Карбонат кальция	$CaCO_3$	56,0% CaO	Улучшает химическую устойчивость, повышает температуру плавления, упругость; способствует глушению
Углекислый барий *	Карбонат бария	$BaCO_3$	77,7% BaO	Улучшает светопреломление, прочность на изгиб
Свинцовый сурик *	Ортоплюм-бат свинца	Pb_3O_4	97,7% PbO	Действует как универсальный флюс для легкоплавких эмалей

* Ядовитое вещество. Не хранить в емкостях для пищевых продуктов.

Таблица 3. Глушители

Торговое наименование	Химическое наименование	Химическая формула	Свойства
Костяной пепел	Фосфат кальция, карбонат кальция	$3Ca(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$	Широко применявшийся ранее глушитель, в настоящее время вытеснен другими материалами
Двуокись олова	Двуокись олова	SnO_2	Вызывает глушение, так как большей частью не растворим в расплаве; растворимые частицы при охлаждении выделяются вновь. Дорогостоящий глушитель, поэтому заменен другими веществами
Рутил, анаттаз, брукит	Двуокись титана	TiO_2	8% TiO_2 растворимы в твердом стекле, поэтому глушение наблюдается лишь при введении 10—18% TiO_2 . Повышает блеск, понижает упругость
Двуокись циркония	Двуокись циркония	ZrO_2	Глушение происходит из-за образования основных силикатов и алюминатов циркония. Улучшает блеск и светосилу, уменьшает термическое расширение
Плавиковый флюорит	Фтористый кальций	CaF_2	Содержание CaF_2 не должно быть выше 10%. Глушение происходит благодаря выделению CaF_2 и NaF
Криолит	Натриево-алюминиевый фторид	Na_3AlF_6	Применяется для предварительного глушения светлых или белых эмалей

порции. Тугоплавкое сырье для изготовления эмалей (табл. 1) и флюсы (табл. 2) образуют основу для эмалевой массы, называемой фриттой.

Кварц применяют в виде особо чистого песка, но при этом в расплав все же попадает ряд примесей, особенно окислы

железа. С другими естественными шихтовыми материалами в образовавшуюся фритту также попадают некоторые примеси. Наиболее активные компоненты эмалей приведены в табл. 1 и 2. В расплаве эти материалы взаимодействуют друг с другом в виде окислов.

Таблица 4. Пигменты и красители

Цвет	Цветовая добавка	Свойства
Желтый	Кадмиевый желтый (сульфид кадмия CdS)	Очень хорошая кроющая способность
	Неаполитанский желтый (соединение сурьмы и свинца $Pb_2Sb_4O_7$ с добавлением ZnO и Al_2O_3)	Возможность получения различных оттенков. Ограниченная кроющая способность
Коричневый	Смесь окислов железа, цинка и хрома	Простота применения, хорошая кроющая способность
Красный	Кадмиевый красный (смесь сульфида кадмия CdS и селенида кадмия $CdSe$)	При изготовлении эмали должна строго поддерживаться высокая температура обжига
	Хромовый красный (основной хромат свинца $Pb[CrO_4] \cdot Pb[OH]_2$)	Используется только в свинцовосодержащих эмалях
	Коллоидно-дисперсное золото. Наибольшая концентрация—0,03% Au (разложение хлорида золота $AuCl_3$ на элементарное золото)	Необходимы специальные калиево-свинцовые составы стекла. Окрашивание зависит от величины частиц золота
Синий	Кобальтовый синий (окись кобальта CoO темно-синяя; для получения оттенков добавляются: окись марганца, двуокись олова, окись алюминия, окись хрома)	Темно-синий, осветляемый добавками. При избытке кобальта получают зеленоватые тона
Зеленый	Окись хрома Cr_2O_3 , добавки окиси алюминия, кобальта, железа смягчают оттенки	Хорошая кроющая способность; оттенки от светло- до темно-зеленого; добавки желтых красителей дают оттенки от цвета листьев липы до цвета листьев молодой березы. Добавки черных красителей дают в итоге оливковый цвет
Черный	Смесь окиси хрома, кобальта, меди с добавками окиси никеля, железа, марганца	В большинстве случаев не получается чистого глубокого черного цвета, а, как правило, с коричневым или голубоватым оттенком

Образовавшаяся из рассмотренных компонентов фритта прозрачна и служит основой для прозрачных эмалей. При добавлении в стекловидный расплав глушителей (табл. 3) понижается его прозрачность и таким образом получают исходный материал для непрозрачных эмалей. Введенные в прозрачную фритту глушащие добавки обладают показателями преломления иными, чем у основы стекла. Свет при прохождении через эмалевую массу отклоняется неравномерно, рассеивается и отражается. Чем больше разница показателей преломления основного стекла и глушителя, тем больше глушащий эффект. С увеличением толщины слоя эмали увеличивается и эффект глушения, но одновременно уменьшается ударная прочность покрытия. Глушители не растворяются или частично растворяются в эмали. Если они растворяются в жидкой эмалевой

массе, то при охлаждении выделяются в виде твердых частиц или газов. Мелкие газовые пузырьки отражают свет.

Окрашивается эмалевая масса добавками нескольких процентов различных окислов металлов—пигментов (табл. 4). Прозрачные эмали состоят из фритты и красящей добавки (красителя), непрозрачные цветные эмали—из фритты, глушителя и красящей добавки. Непрозрачная белая эмаль состоит только из фритты и белого глушителя. Черная эмаль относится к цветным эмалям, так как ее получают при добавке красителей.

При смешивании красящих окислов добиваются многочисленных цветовых оттенков, используемых в ювелирных эмалях.

При введении красителей в эмаль возможны следующие варианты взаимодействия: 1) краситель, как и белый глушитель, не растворяется в эмали; 2) краси-

тель растворяется частично; 3) краситель растворяется в эмали полностью.

До сих пор эмали составляют на основе экспериментальных данных. Многие факторы невозможно заранее предусмотреть, так как взаимодействие компонентов в процессе плавления приводит к различным отклонениям. Состав эмали зависит от заданных технологических параметров.

Исходная рецептура ювелирных эмалей (по данным народного предприятия в г. Радеберг, ГДР) предусматривает следующее соотношение основных компонентов, %:

Кварц	34—55
Бура (борная кислота)	0—12,5
Сода	3—8
Поташ	1,5—11
Свинцовый сурик	25—40
Плавиковый шпат	0—2,5
Криолит	1—4
Калиевая селитра	0—2
Мышьяк	0—4
Красящие окислы (окись меди, железа, кобальта, хрома, марганца)	0,1—5,0

2.5. Плавление шихты

Предпосылкой для полного растворения и равномерного распределения всех компонентов в расплаве является тщательная подготовка исходных материалов. Точно взвешенное количество шихтовых материалов тщательно измельчают и смешивают так, чтобы в результате получилась однородная смесь твердых, мелких гранул компонентов. Эмалевую шихту расплавляют в печи до получения стеклообразной массы, которая представляет собой основу будущей эмали.

В отличие от технических эмалей ювелирные эмали изготавливаются в небольших количествах, но в широкой цветовой гамме. В связи с этим большие плавильные печи для варки технических эмалей непригодны для получения художественных эмалей, поэтому для этой цели используются тигельные печи. Температура плавления для различных эмалей находится в пределах от 1000 до 1400 °С. Минимальная температура плавления шихты определяется температурой плавления компонентов. Отсюда следует, что ход сложных реакций в шихте требует определенного времени и не может быть

ускорен резким повышением температуры.

Здесь, как и при любом химическом процессе, скорость реакции увеличивается с повышением температуры, но до определенного предела, превышение которого приводит к нежелательным явлениям: слишком большим изменениям состава эмали за счет летучести компонентов.

При изготовлении стекла шихту плавят, затем расплав выдерживают при температуре плавления до тех пор, пока не будут удалены газовые пузырьки и смесь не станет однородной. Точно так же поступают при варке эмалей: шихту нагревают до температуры плавления, расплав перемешивают и, выдержав необходимое время, быстро охлаждают. Вследствие этого получают застывший расплав в виде твердых частиц стекла с включениями газовых пузырьков. Химические реакции между компонентами в необожженной эмали еще не закончены, и при последующем оплавлении на металлической подложке физико-химические процессы продолжают до тех пор, пока стеклообразная масса не станет полностью однородной. Процесс варки довольно сложен, так как химические и физические процессы протекают одновременно, влияя друг на друга.

При помещении эмалевой шихты в горячую печь происходят сложные реакции, многие из которых известны, а существование других можно лишь предположить.

Петцольд [39] делит процесс варки на несколько фаз.

1. Сначала из шихты вытесняются кислород и азот воздуха; при температуре выше 100° С испаряется свободная, не связанная химически вода.

2. Легкоплавкие компоненты становятся жидкими: обезвоживается кристаллическая бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, плавятся селитра NaNO_3 при $t=311^\circ\text{C}$ и нитрат калия KNO_3 при $t=336^\circ\text{C}$, сода Na_2CO_3 при $t=852^\circ\text{C}$, безводная бура при $t=878^\circ\text{C}$, поташ K_2CO_3 при $t=891^\circ\text{C}$ и криолит Na_3AlF_6 при $t=920^\circ\text{C}$.

3. Образуются активные основные окислы вследствие выделения двуокиси углерода из карбонатов натрия и кальция: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$; $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$ и из-за выделения кислорода при разложении окислителей:

$4\text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \uparrow$. Такие газы, как водород, кислород, водяной пар, окись углерода, двуокись углерода, окислы азота и т. д., остаются в расплаве растворенными или абсорбируются поверхностью расплава. Количество растворенных газов зависит от температуры расплава.

4. С удалением кристаллизационной воды из борной кислоты образуется стеклообразная трехокись бора



Бура кальцинируется.

5. Полное образование стеклообразных соединений достигается при расплавлении щелочных карбонатов, т. е. при температуре 850—900 °С. Ставшие жидкими легкоплавкие компоненты растворяют в себе тугоплавкие с образованием эвтектических смесей или соединений, так что достижения температуры плавления тугоплавких компонентов не требуется. С выделением CO_2 распадаются еще не разложившиеся щелочные карбонаты: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$. Образование силикатов—важнейшая реакция при плавлении стекла.

6. Для легкоплавких эмалей важное значение имеют бораты, которые растворяют окислы металлов, облегчают образование силикатов и образуют с ними низкоплавкую эвтектику—боросиликаты.

7. После полного разложения карбонатов и нитратов газовыделение прекращается, «кипящий» расплав успокаивается. Процесс плавления на некоторое время приостанавливают для продолжения взаимодействия образовавшихся соединений (карбонатов, окислов, фторидов) как между собой, так и с силикатами и боратами. При этом образуется простая эвтектика, как например $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ или $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{SiO}_2$, а также сложные тройные и многокомпонентные системы.

8. Внешне процесс варки проявляется следующим образом: после плавления флюсов образуется неоднородная масса, которая сначала становится вязкотекучей, а затем интенсивно «кипит» и при продолжении процесса становится жидкотекучей, однородной и спокойной.

9. Степень готовности проверяют при помощи вытянутой из расплава стеклянной нити, которая не должна содержать

«узелков»—нерасплавленных частиц шихты. Конечно, для некоторых эмалей есть исключения: их нельзя расплавить без «узелков», т. е. они должны содержать нерастворенные частицы и газы, которые исчезают только при обжиге эмали на металлической подложке. По окончании варки расплавленную массу выливают на металлическую подставку и оставляют затвердевать в виде лепешки. Расколота на куски эмаль поступает в продажу. Расплав эмали при условии, что быстрое охлаждение не повредит качеству эмали, можно вылить в воду, благодаря чему образуется эмалевый гранулят, который лучше поддается последующей обработке.

2.6. Свойства эмали

Поскольку свойства технических стекол в известной мере близки к свойствам эмали, то за основу были взяты определения Кюна [29, 30]. Специальные свойства эмали рассмотрены на основе разработок Петцольда [39] и Кюна—Гаи [28].

2.6.1. Особенности спая стекло—металл

Красота цветной эмали, ее устойчивость к химическим воздействиям, прочность есть результат ее соединения с металлом. Все, что обуславливает применение эмали в течение более двух тысячелетий в декоративно-прикладном искусстве и все в большей степени в современной промышленности, основано в конечном счете на особых химических и физических свойствах спая стекло—металл.

К исследованию свойств этого древнего материала приступили только в XX в., однако до настоящего времени не до конца изучены физико-химические свойства эмалей.

О металлах и сплавах сегодня известно больше, чем об эмали, так как взаимодействие металлов между собой гораздо лучше изучено. В данном случае речь идет о чистых химических элементах, сплавы которых, состоящие в большинстве случаев из двух-трех компонентов, образуют стабильные системы. Эмали по сравнению с ними следует рассматривать как смеси многочисленных химических

соединений, большей частью окислов, которые сплавляются, взаимно растворяются, разлагаются и оказывают влияние друг на друга. Смесь постоянно находится в нестабильном состоянии, при каждом новом нагреве возникают новые реакции, течение которых заранее трудно определить. Трудно предопределить свойства эмали на основе влияния отдельных окислов, входящих в состав сплава. Также полностью не изучено влияние отдельных компонентов на свойства готовой эмали. С целью создания метода прогнозирования свойств многократно пытались установить свойства эмали исходя из влияния отдельных компонентов в зависимости от их массовой доли. Но уже при определении плотности эмали, где этот метод кажется наиболее приемлемым, многочисленные исследования дают настолько различные результаты, что точное предсказание значений данной величины невозможно.

При расчете других свойств эмали, таких как прочность, твердость, термическое расширение, различие результатов настолько велико, что аддитивный способ становится непригодным. К оценке свойств эмалей иногда подходят так же, как к исследованию свойств стекла, и пренебрегают при этом влиянием металлической основы (подложки). На практике при нанесении эмали на металлическую основу следует учитывать не только свойства металлов, но также и характер соединения между металлом и стеклом.

Несомненно, математическое прогнозирование свойств имело бы большое практическое значение, так как благодаря этому стало бы возможным создавать такие составы эмалей, которые наиболее соответствовали бы практическим требованиям. На практике же состав эмали все еще рассчитывают эмпирически, а полученные свойства выявляют экспериментально в процессе работы с готовым материалом.

2.6.2. Вязкость

Термопластичность относится к основным свойствам стекол и эмалей. При нагреве твердый хрупкий материал размягчается, постепенно переходит в пластичное состояние, с повышением температуры становится вязкотекучим и затем

жидким, при этом четко определить границы состояния не представляется возможным.

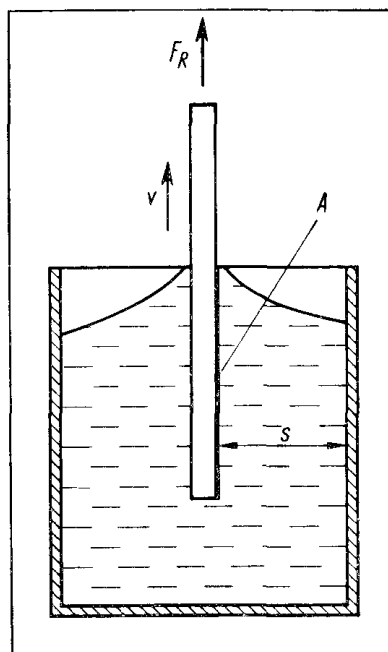
В то время как у кристаллических материалов, например у металлов, изменения агрегатного состояния можно зафиксировать температурными точками (точка плавления у чистых кристаллических веществ, интервал плавления сплавов), у аморфных веществ нет фиксированных термических точек.

Степень разжижения нагретого стекла характеризуется вязкостью, и это физическое свойство имеет особое значение для характеристики стекла.

Вязкостью называют внутреннее трение между молекулами, обусловленное текучестью жидкостей и газов. Физически вязкость определяется сопротивлением трению при взаимном смещении находящихся параллельно друг другу слоев жидкостей или газов. Если привести в движение твердое тело, погруженное в жидкость, то происходит сцепление с ним слоя жидкости, который перемещается относительно соседнего слоя. Необходимая для этого сила F_R пропорциональна ускорению dv/ds и площади соприкосновения A (рис. 1).

Рис. 1. Вязкость:

v — скорость движения, м/с²; F_R — внутренняя сила трения, Н; A — площадь погружаемого тела, м²; s — расстояние между пластиной и стенкой сосуда, м



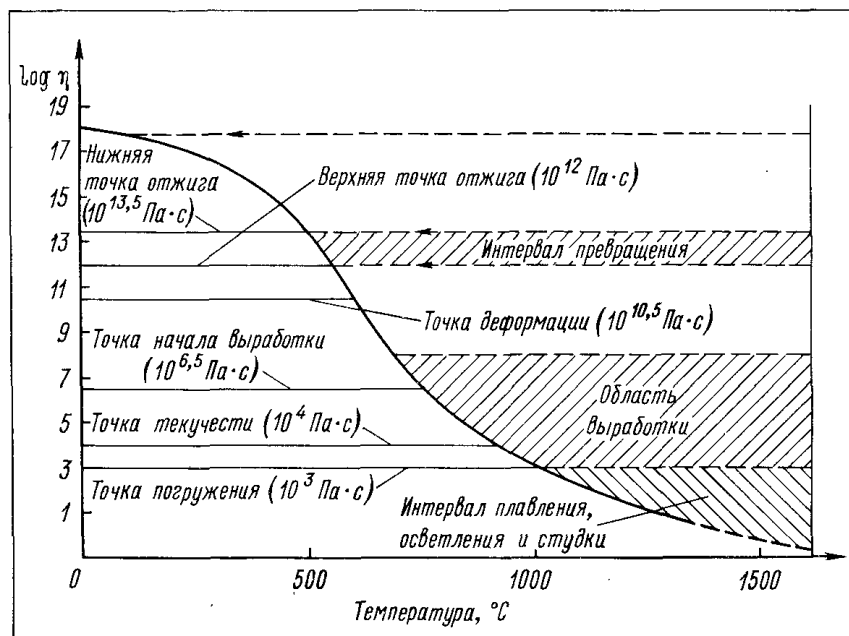


Рис. 2. Кривая зависимости вязкости натрий-кальцево-силикатного стекла от температуры [29]

Коэффициент пропорциональности η , величина, постоянная для данной жидкости, называется коэффициентом внутреннего трения или динамической вязкостью. Он выводится из формулы: $F_R = \eta A dv/ds$, отсюда $\eta = F_R/A (ds/dv)$. Единицей вязкости является Па·с, $1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 1 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$.

На рис. 2 на примере кривой зависимости динамической вязкости натрий-кальцево-силикатного стекла от температуры показаны важнейшие при обработке стекла фиксированные точки вязкости. Интервал превращения отделяет хрупкое и твердое состояние стекла от начинающегося размягчения. Обычно этот интервал составляет 500—600 °С.

Но этот интервал имеет лишь теоретическое значение, так как на практике доказано, что температура перехода не постоянна для одного и того же состава стекла: в зависимости от условий эксперимента температура перехода может смещаться. Следовательно, постоянную кривую зависимости вязкости определенного сорта стекла от температуры дать невозможно. Несмотря на это, кривая имеет принципиально важное значение. Если вязкость достигает $10^{10,5} \text{ Па} \cdot \text{с}$ при $t > 500 \text{ °С}$, то за определенное время изде-

лие может быть деформировано. Обработку стекла (дутье, прессование, вытяжка) осуществляют при вязкости от 10^8 до $10^3 \text{ Па} \cdot \text{с}$, т. е. при $t = 600 \div 1000 \text{ °С}$. В интервале температур плавления $\eta < 10^3 \text{ Па} \cdot \text{с}$. Обычно стекла плавят при $\eta = 10^1 \div 10^2 \text{ Па} \cdot \text{с}$ ($t = 1400 \div 1600 \text{ °С}$), когда они достигают жидкотекучего состояния. Но вязкость стекол всегда выше, чем других жидкостей. Например, при 18 °С вязкость воды 0,0011 Па·с.

Для эмалей характерно, что их наплавляют на металлическую основу при температурах ниже температур плавления металлов. Следовательно, температуры плавления и обжига эмалей должны быть ниже, чем у технических стекол, т. е. вязкость $10^2 \text{—} 10^3 \text{ Па} \cdot \text{с}$ должна достигаться при температурах от 800 до 900 °С. Соответственно и другие фиксированные значения вязкости должны достигаться при более низких температурах, а кривая зависимости динамической вязкости эмалей от температуры должна иметь ту же форму, но идти более круто, чем у технических стекол.

В предыдущем изложении употреблялись такие термины, как температурный интервал, температура плавления, интервал плавления. Такими терминами будут обозначаться далее температуры, соответствующие значениям динамической вязкости на определенных стадиях обработки. Они не являются строгими науч-