

Левина Варвара Александровна, магистрант, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, институт машиностроения, материалов и транспорта, г. Санкт-Петербург

Научный руководитель: **Шевчук Виктор Кириллович**, кандидат технических наук, доцент высшей школы физики и технологий материалов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЯЧЕЙ ЮВЕЛИРНОЙ ЭМАЛИ

Аннотация. В статье представлено исследование физических и химических свойств горячей ювелирной эмали, используемой в традиционных и современных ювелирных изделиях. Рассматриваются основные компоненты эмалевой массы, их влияние на процесс обжига и конечные характеристики эмали, такие как степень прозрачности, цветовая палитра и устойчивость к механическим повреждениям. Результаты исследования подчеркивают важность выбора качественных материалов и оптимизации технологических параметров для достижения высоких эксплуатационных свойств эмалей. Также обсуждаются возможности применения полученных данных для разработки новых эмалевых композиций с улучшенными характеристиками, что может способствовать дальнейшему развитию ювелирного искусства и технологии.

Annotation. The article presents a study of the physical and chemical properties of hot jewelry enamel used in traditional and modern jewelry pieces. It examines the main components of the enamel mass, their impact on the firing process, and the final characteristics of the enamel, such as degree of transparency, color palette, and resistance to mechanical damage. The results of the study emphasize the importance of selecting quality materials and optimizing technological parameters to achieve high performance properties of the enamels. The potential applications of the obtained data for the development of new enamel compositions with improved characteristics are also discussed, which could contribute to the further advancement of jewelry art and technology.

Ключевые слова: ювелирная эмаль, химический состав, свойства, эмалирование, стекло, шихта, обжиг, эмалевое покрытие, температура плавления, красящие компоненты, механические свойства

Keywords: jewelry enamel, chemical composition, properties, enameling, glass, batch, firing, enamel coating, melting temperature, coloring components, mechanical properties

Введение

Горячая ювелирная эмаль — это уникальный материал, который используется в ювелирном деле для создания изысканных и долговечных изделий. Этот процесс требует применения специализированных знаний в области физики и химии, так как характеристики эмали напрямую зависят от её составных компонентов, технологии изготовления и термической обработки. Физико-химическое исследование горячей ювелирной эмали включает в себя изучение её структуры, свойств и поведения при различных температурных режимах, что позволяет глубже понять механизмы, влияющие на её качество и долговечность.

1. Химический состав и структура эмали

1.1 Основные компоненты эмали

Эмаль представляет собой стекловидную массу, которая образуется в результате частичного или полного плавления неорганических веществ, преимущественно окисного состава, иногда с добавлением металлов, и наносится на металлическую или керамическую основу. Основным стеклообразователем, играющим ключевую роль в формировании всех неорганических стекол, является окись кремния (SiO_2), которая используется в шихте в виде кварцевого песка. Также в качестве стеклообразователей применяются трехокись бора (B_2O_3), фосфорный ангидрид (P_2O_5) и другие вещества.

Для создания стекол, широко используемых в производстве, важно, чтобы они изготавливались из дешевых и доступных материалов с применением простой технологии. Например, высококачественный песок используется для получения кремниевой кислоты. Использование флюсов, таких как окислы, карбонаты, нитраты и сульфаты щелочных металлов, значительно снижает температуру плавления: обычное оконное и тарное стекло плавят при температурах от 1350 до 1500°C.

Процесс производства стекла включает в себя использование стеклообразователей (двуокиси кремния, трехокиси бора и т.д.) и модификаторов (окисей щелочных и щелочно-земельных металлов), добавляя красители, окислы алюминия, свинца, фториды и прочие соединения. Тугоплавкие материалы для изготовления эмалей и флюсы составляют основу эмалевой массы, известной как фритта. Например, для ювелирной эмали с высоким содержанием свинца состав фритты может включать: SiO_2 — 21,8%; B_2O_3 — 5,5%; PbO — 61,5%; Na_2O — 8,8%; TiO_2 — 2,4%.

1.2 Структурные особенности и их влияние на цвет

Для придания эмали специфической окраски в шихту для повторной варки добавляют специальные красящие компоненты — пигменты и красители. Существует два типа окрашивания: ионное и коллоидное.

Ионное окрашивание происходит за счет наличия положительно заряженных ионов некоторых переходных или редкоземельных металлов в стекле. Разные ионы одного и того же металла обладают различными свойствами по окрашиванию стекла, что можно сравнить с окрашиванием водных растворов ионными красителями. Например, водный раствор медного купороса имеет голубой цвет, а перманганата калия — фиолетовый. Подобные цвета появляются и при добавлении этих веществ в шихту стекла. В этом

случае бесцветное стекло (фритт) можно рассматривать как растворитель, а окислы металлов — как растворенные пигменты. Смешивая красящие окислы, можно добиться множества цветовых оттенков, используемых в ювелирных эмалях.

Степень избирательного поглощения, а значит, и пропускание цветовых лучей, зависят от концентрации ионов в эмали и толщины эмалевого слоя (для прозрачных эмалей). При повторном нагреве затвердевшей эмалевой массы с ионными красителями окраска практически не изменяется, и такие красители могут окрашивать стекла и эмали любых составов.

Эмали, окрашенные коллоидными красителями, имеют другие свойства. В этом случае окрашивание происходит из-за избирательного рассеивания цветовых лучей: рассеиваются фиолетовые, синие и голубые лучи, в то время как стекло пропускает только желтые, оранжевые и красные лучи. В этих эмалях содержатся мельчайшие (так называемые коллоидные) частицы таких металлов, как золото, серебро, медь, а также некоторых сульфидов. Размеры коллоидных частиц варьируют от 10 до 50 нм. Окраска возникает, когда эти частицы увеличиваются в размерах до указанных значений. Однако чрезмерный рост частиц может привести к помутнению и потере прозрачности эмали. При резком охлаждении коллоидно-окрашенные эмали изначально остаются бесцветными; окрашивание проявляется только при вторичном подогреве затвердевшей эмали (процедура известна как наводка). В результате наводки в эмали происходят процессы выделения частиц красителя. Интенсивность окраски зависит от количества выделившихся коллоидных частиц и их размеров, которые сопоставимы с длиной волн цветовых излучений.

Примером такого окрашивания могут служить некоторые красные прозрачные

ювелирные эмали, в которых в качестве коллоидного красителя используются мельчайшие частицы золота.

Красители и пигменты.

В процессе изготовления эмалей цветовые оттенки достигаются за счет введения различных оксидов и сульфидов в шихту. Вот краткое обобщение, как эти добавки влияют на цвет эмали:

1. Синие и голубые эмали:

- Окись кобальта (CoO) в количестве от 0,02 % до 1 % обеспечивает синие оттенки.

- Для получения голубых и зелено-голубых оттенков добавляется окись меди (CuO) в количестве 1-2 %.

2. Фиолетовые оттенки:

- Добавление окиси марганца (Mn_2O_3) приводит к пурпурно-фиолетовому цвету за счет ионов Mn^{3+} .

3. Красновато-фиолетовые оттенки:

- Использование окиси никеля (NiO) в количествах до 3 % создает красновато-фиолетовые оттенки в стекле, содержащем K_2O .

4. Зеленые оттенки:

- Для изумрудно-зеленого цвета добавляется окись меди (CuO) в количестве 2-4 %.

- Более теплые зеленые оттенки возникают при добавлении окиси хрома (Cr_2O_3).

- Голубовато-зеленые оттенки достигаются сочетанием оксидов меди, хрома и железа (FeO и Fe_2O_3).

5. Желтые оттенки:

- Для получения желтого цвета применяют сульфиды металлов: сульфид кадмия (CdS), меди (CuS), свинца (PbS) и сульфид железа (FeS).

- Использование соединения сурьмы и свинца ($\text{Pb}_2\text{Sb}_4\text{O}_7$) с добавлением ZnO и Al_2O_3 также дает различные оттенки желтого.

6. Оранжевые и красные оттенки:

- Оранжевый цвет получается при смешивании сульфида кадмия (CdS) и селенидов кадмия (CdSe) в пропорции 3:1.

- Красные прозрачные эмали, называемые рубиновыми, содержат коллоидное золото (до 0,03 %), получаемое из разложения хлорида золота (AuCl_3).

7. Коричневые и черные оттенки:

- Коричневые эмали создаются с помощью смеси окислов железа, цинка и хрома.

- Черный цвет достигается смешиванием различных окислов металлов, таких как окись хрома, кобальта, меди, с добавками окиси никеля, железа и марганца.

Таким образом, выбор компонентов и их концентраций в шихте позволяет получать широкий спектр цветовых оттенков, что является важным аспектом в производстве эмалей для различных целей.

1.3 Роль добавок и примесей в формировании свойств

Основными модификаторами эмалей выступают оксиды щелочных металлов, таких как Na_2O и K_2O , которые могут содержаться в объеме до 20% в эмалях и до 15% Na_2O в технических стеклах, а также Li_2O (до 5%). Эти вещества снижают температуру плавления эмалей, уменьшают вязкость и улучшают их блеск. Однако, высокое содержание Na_2O и K_2O значительно ухудшает химическую устойчивость, твердость и прочность стекол.

Также используются оксиды щелочноземельных металлов, например, MgO, BaO и CaO, с содержанием до 10% в эмалях. Их влияние неоднозначно: MgO увеличивает вязкость при высоких температурах, в то время как BaO и CaO способны её уменьшать. Карбонат бария (BaCO₃) способствует плавлению.

В шихту для эмалей наряду с природными силикатами добавляется значительное количество Al₂O₃ (8-25% по сырью). Оксид алюминия улучшает прочность и химическую устойчивость эмали, однако его высокие концентрации увеличивают температуру плавления стекла.

В качестве флюсов, упрощающих плавление эмалей, в шихту вводят оксиды тяжелых металлов, такие как PbO и ZnO, которые понижают температуру плавления стекол. PbO уменьшает модуль упругости, тогда как ZnO повышает твердость и прочность эмалей, снижая их удлинение и увеличивая стойкость к термическим изменениям. ZnO также улучшает химическую стойкость, за исключением щелочей, тогда как оксид свинца негативно влияет на эту стойкость. PbO повышает блеск эмали; его содержание может достигать 30-40% в эмалях и до 80% в легкоплавких. Содержание ZnO составляет, как правило, до 10-15%. Важно помнить, что оксид свинца крайне токсичен и при температурах выше 850 °C становится летучим, поэтому предпочтение стоит отдать бессвинцовым эмалям при высоких температурах обжига.

Соединения мышьяка добавляют в качестве активаторов адгезии в виде сульфидов As₂S₃ и As₂S₅, при этом содержание мышьяка в эмали не должно превышать 4% из-за его высокой токсичности. Информация о содержании других соединений, используемых в качестве глушителей и красителей, представлена в соответствующих статьях.

2. Методы получения горячей ювелирной эмали

2.1 Технологические процессы производства

Предпосылкой для полного растворения и равномерного распределения всех компонентов в расплаве является тщательная подготовка исходных материалов. Точно взвешенные шихтовые компоненты тщательно измельчаются и смешиваются, чтобы обеспечить получение однородной смеси мелких гранул. Эмалевую шихту расплавляют в печи до тех пор, пока не образуется стеклообразная масса, которая станет основой будущей эмали.

Температура плавления различных эмалей колеблется в пределах от 1000 до 1400 °С. Минимальная температура плавления шихты определяется температурой плавления отдельных компонентов. Это означает, что для успешного протекания сложных реакций в шихте требуется определенное время, и их нельзя ускорить резким увеличением температуры.

Как и в любом химическом процессе, скорость реакции возрастает с повышением температуры, но только до определенного предела. Превышение этого предела может привести к нежелательным последствиям, таким как изменению состава эмали из-за летучести определенных компонентов.

При производстве стекла шихту сначала плавят, а затем поддерживают расплав на температуре плавления до тех пор, пока не исчезнут газовые пузырьки и смесь не станет однородной. Аналогичным образом выполняется процесс варки эмали: шихту нагревают до температуры плавления, перемешивают расплав, а затем выдерживают его на необходимое время и быстро охлаждают. В результате получают застывший расплав в форме твердых частиц стекла с включениями газовых пузырьков. Химические реакции между компонентами в необожженной эмали еще не завершены, и при

последующем оплавлении на металлической подложке физико-химические процессы продолжают до достижения полной однородности стеклообразной массы. Процесс варки достаточно сложен, так как химические и физические процессы протекают одновременно и взаимно влияют друг на друга.

Глушение стекла. При варке непрозрачных (опаковых) эмалей в стекловидный расплав добавляются глушители — специальные добавки с отличающимися показателями преломления по сравнению с основой стекла. Когда свет проходит через эмалевую массу, он отклоняется неравномерно, рассеивается и отражается. Чем больше разница в показателях преломления между основным стеклом и глушителем, тем сильнее глушащий эффект. Некоторые глушители, растворяясь в жидкой эмалевой массе, при охлаждении выделяются в виде твердых частиц или газов. Эти мелкие газовые пузырьки или кристаллические частицы отражают свет.

В качестве глушителей могут использоваться следующие вещества: костяной пепел (широко применявшийся еще с древности, но в настоящее время замененный другими материалами); двуокись олова (SnO_2); двуокись титана (TiO_2); плавиковый шпат или фтористый кальций (CaF_2); криолит (Na_3AlF_6).

2.2 Оптимизация условий обжига и охлаждения

Процесс обжига эмали включает несколько ключевых этапов, начиная с подготовительных работ и заканчивая правкой готового изделия. Вот основные этапы и риски, с которыми стоит быть внимательными в этом процессе:

-- Подготовка

эмали:

1. Измельчение: Крупные куски эмали измельчаются в стальных ступках, затем размолотая эмаль разделяется на фракции с помощью сит. Для

перегородчатой эмали оптимально использовать порошок с зерном 0,1-0,5 мм. Большой помол увеличивает усадку, а мелкий может вызывать окисление и гидролиз.

2. Удаление примесей: Для грубого измельчения рекомендуется использовать ступки из магнитного сплава, чтобы избежать смешивания с металлическими опилками, которые могут оставить черные точки на поверхности обжигаемой эмали.

3. Дополнительное измельчение: Для эмалевой живописи требуется максимально мелкий помол, что достигается последующим растиранием в агатовых или фарфоровых ступках.

4. Нанесение и сушение: Объемные слои эмали наносятся с помощью шпателей (можно сделать их из медной проволоки). Перед обжигом важно тщательно высушить эмаль при температуре 60–80 °С, чтобы избежать взрывного выделения пара.

-- Риски при сушке эмали:
Если эмаль плохо просушена, это может привести к различным дефектам, таким как:

- Образование пустот и пор из-за взрывного выделения водяного пара.
- Смещение частиц эмали и образование инородных цветовых пятен.
- Морщины и трещины на поверхности.
- Отслоение эмали.

-- Обжиг:

- Температура обжига: В муфельной печи устанавливают температуру 800–850 °С. Эмали становятся жидкотекучими уже при 800 °С, что позволяет сократить время обжига.

-- Охлаждение

и

правка:

1. Охлаждение: После извлечения из печи изделие должно немного остыть и затем помещается на асбестовую плиту для дальнейшего охлаждения. Асбест замедляет процесс охлаждения, что снижает риск деформации.

2. Правка: Если в процессе обжига предмет деформировался, правку можно проводить, пока изделие находится в пластичном состоянии, т.е. когда цвет красного каления исчезнет. Используются деревянные пуансоны или стальная правильная плита, чтобы не повредить эмалевую поверхность.

Если изделие слишком охладилось, его правка станет невозможной из-за хрупкости эмали.

Процесс обжига эмали требует внимательности на всех этапах: от подготовки до правки. Правильное регулирование температуры, соблюдение технологий сушки и обжига, а также аккуратная правка – все это критически важно для получения качественного эмалевого покрытия без дефектов.

3. Физические и механические свойства эмали

3.1 Термические свойства и устойчивость к температурным изменениям

Известно, что при нагревании тела расширяются, а при охлаждении – уменьшаются до своих первоначальных размеров и формы. Термическое расширение эмалей и их соответствие с расширением основы имеют большое значение для сцепления эмалей с металлом, что является одним из ключевых факторов, влияющих на качество изделий. Изменяя сочетания компонентов шихты, можно добиться того, что термическое расширение эмали будет превышать таковое у обычных стекол, приближаясь к характеристикам металлов. Однако термическое расширение эмали не должно быть выше или равным термическому расширению металла. Для обеспечения надежного

сцепления эмали с металлической основой коэффициент линейного расширения эмали должен быть чуть меньше, чем у металла. Это создает небольшое сжатие в эмали, что положительно сказывается на ее механических свойствах, учитывая высокую прочность стекла на сжатие. Для эмалей особенно важен коэффициент, характеризующий линейное расширение, поскольку толщина эмалевого слоя на поверхности металла, как правило, значительно меньше его площади.

3.2 Механические свойства: прочность и твердость

Механическая прочность материала представляет собой его способность противостоять необратимой деформации и распространению трещин при воздействии внешних механических нагрузок. Разрыв связей между частицами происходит под действием растягивающих сил. Поскольку стекло и эмаль обладают высокой чувствительностью к таким нагрузкам, прочность на растяжение становится важным показателем их характеристик.

Предел прочности стекла на сжатие в среднем в десять раз превышает предел прочности на растяжение, что объясняет это правило. Оба материала, стекло и эмаль, чувствительны к ударам и имеют низкую ударную прочность. Однако, в отличие от стекла, эмаль демонстрирует лучшие показатели прочности на растяжение, изгиб и ударную прочность, что связано с её креплением к металлической основе. Несмотря на это, необходимо избегать действий, способных повысить риск повреждений, связанных с низкими значениями пределов прочности эмалированных изделий.

Под твердостью эмали понимают ее способность сопротивляться точечным нагрузкам, таким как истирание и царапины. Показатели твердости эмали ниже, чем у кварцевого стекла, поскольку она содержит компоненты, снижающие её твердость. Тем не менее, по сравнению с многими другими художественными материалами (например, масляными красками, темперой,

лаком и деревом) твердость эмали значительно выше, что позволяет сопоставить её долговечность с таковой мозаики и инкрустации камнем и металлом.

3.3 Влияние внешних факторов на физические характеристики

Эмалевые покрытия со временем под воздействием различных химических реагентов, таких как вода, кислоты и атмосферные факторы, постепенно разрушаются. Первые проявления этого процесса можно увидеть в потере блеска, после чего покрытие становится матовым и шероховатым. Некоторые эмалевые покрытия могут быть полностью разрушены крепкими кислотами всего за несколько минут кипячения.

Химическая устойчивость эмали определяет ее способность сопротивляться воздействию этих реагентов. По характеру воздействия различают четыре основных типа реагентов: вода, кислоты, растворы едких щелочей и растворы углекислых щелочей. Эмали, устойчивые к одному или нескольким из этих реагентов, могут оказаться неустойчивыми к другим.

Для художественной эмали химическая стойкость не является столь критичной, как для промышленной и посудной эмали. Тем не менее, при нанесении эмали на ювелирные изделия, которые могут контактировать с кожей, следует учитывать возможность потери блеска в результате взаимодействия с секреторными выделениями кожи (потом). В таких случаях эмали, используемые для ювелирных украшений, должны обладать большей устойчивостью, чем те, что предназначены для применения в интерьерном прикладном искусстве и станковой эмалевой живописи. Также важно учитывать степень химической стойкости для эмалей, которые надолго находятся на открытом воздухе, например, в экстерьерных эмалевых панно.

В целом, эмаль считается одним из наиболее долговечных

полихромных художественных материалов, по своим свойствам уступающим лишь мозаике.

Заключение

В ходе физико-химического исследования горячей ювелирной эмали было установлено, что её свойства и качество зависят от нескольких ключевых факторов, включая состав, технологию нанесения и термическую обработку. Анализ показал, что правильный выбор сырьевых компонентов и оптимизация условий обжига могут значительно повысить прочность, цветовую насыщенность и устойчивость эмали к внешним воздействиям.

Полученные результаты подчеркивают важность научного подхода в ювелирном деле, открывая новые перспективы для применения эмали в современных и классических украшениях. Благодаря глубокому пониманию физико-химических процессов, связанных с эмалью, мастера-ювелиры могут не только улучшить качество своих изделий, но и внедрить инновации в дизайне и технологии, тем самым расширяя границы ювелирного искусства.

Список литературы:

1. Э. Бреполь Художественное эмалирование Л. «Машиностроение» 1986 - 127 с.
2. Варгин В. В. Технология эмали и эмалирования металлов. М. «Стройиздат» 1965.
3. Эмали ювелирные. Технические условия. - М.: Министерство легкой промышленности РСФСР 1980 г.
4. Очерк о происхождении и развитии эмалевого мастерства в связи со стеклоделием и керамикой. Труды научно-исследовательского керамического института. Вып. 3. - Л.: 1926.
5. Пупарев А.А. Художественная эмаль. / Пупарев А.А. - М.: 1948.

References:

1. E. Brepol, Artistic Enameling. L. "Machine Engineering," 1986 - 127 pages.
2. V. V. Vargin, Technology of Enamel and Enameling of Metals. M. "Stroyizdat," 1965.

3. Jewelry Enamels. Technical Conditions. - M.: Ministry of Light Industry of the RSFSR, 1980.
4. Essay on the Origin and Development of Enamel Craft in Connection with Glassmaking and Ceramics. Proceedings of the Scientific Research Ceramic Institute. Issue 3. - L.: 1926.
5. A. A. Pupaev, Artistic Enamel. / A. A. Pupaev - M.: 1948.