

# **ДЕКОРАТИВНОЕ ТРАВЛЕНИЕ ВСТАВОК ИЗ ЦВЕТНОГО СТЕКЛА В ЮВЕЛИРНО-ХУДОЖЕСТВЕННЫХ ИЗДЕЛИЯХ**

С.И. Галанин, В.О. Вологодина

## **Аннотация**

Рассмотрена возможность использования вставок из цветного стекла, поверхность которых химически протравлена, в ювелирно-художественных изделиях. Исследовано химическое травление поверхности цветного и бесцветного стекла.

## **Ключевые слова**

художественное травление стекла

# **DECORATIVE ETCHING OF INTERPOSING FROM COLOR GLASS IN JEWELLER-ART PRODUCTS**

S.I. Galanin, V.O. Vologdina

## **Annotation**

Possibility of use of interposing from color glass, surface which it is chemically pickled, in jeweller-art products is considered. Chemical etching of color and colourless glass surface was explored.

## **Keywords**

art etching of glass

## **Введение**

Цветное стекло давно применяется в ювелирном и декоративном искусстве. Декорирование украшений стеклом использовали в ювелирных изделиях романского стиля и готики (где применялись редкие породы дерева, горный хрусталь). С середины XIX века, когда производство массовых ювелирных изделий механизировалось, вместо дорогих драгоценных камней широко стали применяться горный хрусталь, аквамарин, малахит, цветное стекло, искусственные бриллианты (стразы) [1]. Для ювелирного искусства характерно тонкое понимание особенностей материала, умелое выявление его декоративных свойств и высокое мастерство художественного исполнения. Мастера-ювелиры стремятся к тому, чтобы ожил камень, заиграл металл, засверкало стекло. Прозрачное цветное или бесцветное стекло нередко используется для вставок в недорогие

ювелирные украшения из цветных металлов и реже из серебра, а также для изготовления ваз, пепельниц и других изделий. Формообразуют стекло в температурном интервале, когда оно переходит из жидкой фазы в твёрдую, но остаётся ещё мягким и податливым [2, 3]. Для улучшения внешнего вида вставок из стекла их гранят (шлифуют), а для придания игры и блеска нижнюю часть покрывают серебристой фольгой или напыляют металл. При гранении вставок из стекла им придают те же формы, что и камням.

Цветное стекло обладает красивым внешним видом, прозрачностью, легко подвергается различным видам декорирования, достаточно неприхотливо в обработке. Цветовая гамма стекла неограниченна, можно получить любой оттенок. Стёкла также отличаются друг от друга различной степенью светопропускания, они могут быть совершенно прозрачными и тёмными, практически не пропускающими свет. Существуют разнообразные приёмы декорирования цветного стекла: пескоструйная обработка, роспись, гравирование, травление, металлизация поверхности.

Цель настоящей работы – показать, что использование таких дешёвых материалов как стекло, декорированных определенным способом, например химическим травлением, может составить конкуренцию традиционным материалам, применяемым при изготовлении ювелирно-художественных изделий в настоящее время.

С использованием стеклянных вставок из цветного стекла разработано и изготовлено настольное украшение «аромалампа», выполненное в стиле «аниме» (рис. 1). «Аниме» – японское сокращение английского слова «анимация», означает японскую анимационную технику и мультипликацию в целом. Характерная особенность стиля заключается в использовании специальных элементов. Ими могут быть, например, различные настольные украшения: набор фигурок, изображающих известных героев, стоящих на высокой узкой стеклянной этажерке, большие непрозрачные стеклянные сосуды с изображенными на них сценами из мультфильмов. У «аниме» нет строгих канонов. Главное, чем должен руководствоваться дизайнер при проектировании изделий в этом стиле – создание особого духа «аниме», смелость в идеях и декораторских решениях. Основные черты стиля – символизм, сильные искажения, схематизм, утрирование некоторых черт, графичность.



Рис. 1. Аромалампа «Черепаша»

Аромалампа «Черепаша» состоит из двух частей: крышки – каркаса со вставками из цветного стекла и основы. В верхней части крышки находится съёмная стеклянная чашечка, в которую заливается вода и эфирные масла. На дно основы помещается свеча, от пламени которой жидкость, находящаяся в чаше, нагревается и испаряется, наполняя помещение приятным ароматом.

Поверхность стеклянных вставок крышки изделия подвергнута травлению, в результате она приобретает определённую фактуру. Травлением называется формирование на стекле рисунка при помощи травильных составов на основе плавиковой кислоты. Существует несколько разновидностей травления: парами фторида водорода HF, концентрированной или разбавленной плавиковой кислотой, глубокое (гильоширное) травление, печатное, фототравление, матирование растворами, матирование пастами

(жидкими и нерасплавляющимися), выполнение матового рисунка штемпелем или пером, травление накладного (многослойного) цветного стекла (способ Галле), травление по слою краски, золота и т.п. При этом производится съём стекла, в результате обработанная и необработанная травильным составом поверхности обладают различной светопропускаемостью. Это создаёт интересный зрительный эффект при горении свечи внутри лампы.

### **Химические процессы при травлении**

Травление представляет собой сложный химический процесс, в ходе которого протекают различные химические реакции. Процесс травления возможен потому, что плавиковая кислота HF разрушает основу стекла – кремнезём. Прочие оксиды, входящие в состав стекла, еще легче вступают в реакции с плавиковой кислотой с образованием фтористых солей, завершая тем самым процесс разрушения стекла. Но поскольку в зоне реакции образуется кремнефтористоводородная кислота  $H_2SiF_6$ , то кроме фтористых солей образуются также соли и этой кислоты.

Химический процесс травления сложен, многие реакции протекают параллельно, однако легче всего идут реакции, сопровождающиеся образованием менее растворимых солей. Подбором травильных составов можно добиться получения либо растворимых (смываемых), либо нерастворимых, прочно оседающих на стекло солей. В первом случае промытая поверхность стекла остается прозрачной, а во втором она получается матовой.

Процесс травления регулируется добавлением минеральных кислот: серной  $H_2SO_4$ , соляной HCl, а также активных веществ, участвующих в образовании фторсодержащих солей (сода  $Na_2CO_3$ , поташа  $K_2CO_3$ , фторида натрия NaF, фторида аммония  $NH_4F$ ). Травильные составы могут не содержать плавиковой кислоты, но в этом случае обязательно должны присутствовать фториды щелочей и минеральные кислоты, которые взаимодействуют между собой и образуют необходимую для травления плавиковую кислоту. Чаще всего для матирования применяют фтористый аммоний. Нейтральные соли, например  $(NH_4)_2SO_4$ , добавляют для усиления осаждения фторсодержащих солей на стекле.

### **Разновидности декоративного травления**

Матовое травление (матирование) осуществляют таким образом, чтобы на поверхности стекла образовался прочный закрепленный слой мелких кристаллов солей. Рассеивающие свет грани этих кристаллов и создают матовый эффект травленого рисунка. При этом фактура поверхности может быть различной. Образующиеся кристаллы обычно заметны лишь под микроскопом, размеры их зависят от условий образования. При

травлении в водном растворе рост кристаллов менее ограничен, поэтому они получаются крупными. Если травильный состав приготовлен в виде густой пасты, то образуются очень мелкие кристаллы.

Кристаллы являются продуктом химических реакций, протекающих в процессе травления. Кристаллизуются главным образом нерастворимые соли. Следовательно, для получения эффекта матового травления необходимо образование нерастворимых солей в процессе химических реакций. Кристаллы нерастворимых солей защищают поверхность стекла от дальнейшего разрушения плавиковой кислотой, но в промежутках между ранее сформировавшимися кристаллами плавиковая кислота продолжает разрушать стекло до тех пор, пока и здесь не образуются нерастворимые соли. Таким образом, поверхность стекла становится как бы изрытой, что усиливает рассеяние света и обуславливает шероховатый, матовый характер поверхности [1].

Растворимые соли, даже выступившие в виде кристаллов на поверхности стекла, легко смываются водой. Нерастворимые соли прочно связаны с поверхностью стекла. Они не соскабливаются с поверхности и не разрушаются плавиковой кислотой. Такими солями являются в основном фториды и кислые фториды некоторых щелочных и щелочноземельных и основных металлов:  $\text{NaHF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$  и др. При этом на обычных стеклах, содержащих  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}$ , формируется плотная, более грубая фактура, а на хрустальных, содержащих  $\text{PbO}$ , – более тонкая, полупрозрачная.

Характер матового травления зависит от травильного состава. Обычно матовое травление осуществляется фторидами щелочей  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ . Различные фториды способствуют получению разнообразной фактуры:  $\text{NH}_4\text{F}$  – более плотной и шероховатой,  $\text{NaF}$  – менее плотной и  $\text{KF}$  – почти прозрачной. Повышение температуры ускоряет образование более шероховатой и более плотной матовой поверхности. Однако повышенная температура может привести к размягчению защитного покрытия.

В отличие от матового, при светлом травлении стремятся получить в результате химических реакций растворимые соли. После промывки поверхность стекла получается гладкой и блестящей. Так как соли, растворяясь в растворе, не защищают поверхность стекла, то плавиковая кислота может разрушить стекло на сравнительно большую глубину. Этот принцип применяют при гильоширном травлении, когда на изделиях вытравливается рисунок, линии которого представляют собой узкие канавки; при травлении полутонового рисунка на двухслойном цветном стекле (травление по способу Галле) и при химической полировке.

На характер получаемой матовой поверхности влияет скорость протекания химических реакций. Поэтому большие стеклянные поверхности обрабатывают более

разбавленными растворами, и процесс протекает медленно. Тем самым достигается большая равномерность матирования.

При светлом травлении более концентрированная кислота ускоряет процесс разъедания стекла, но фактура может получиться неравномерной. Иногда это используют как декоративный эффект. Время травления составляет от одной минуты до нескольких часов, однако с течением времени процесс светлого травления замедляется и почти совсем останавливается. Основными факторами при этом являются время и концентрация плавиковой кислоты. Процесс ускоряется при слабом повышении температуры и при движении изделий в растворе или же при перемешивании последнего. Иногда накапливающиеся соли просто снимают кистью (художественное травление по стеклу). В травильные составы для получения эффекта светлого травления добавляют серную кислоту  $H_2SO_4$ , которая и разрушает нерастворимые соли и превращает их в растворимые.

Если травящий раствор постоянно течёт в одном и том же направлении, то на стекле могут образовываться полосы (так называемое линейное травление). Иногда для достижения декоративного эффекта используют регулярное скольжение пузырьков выделяющихся газов по поверхности стекла. Можно также производить фактурное травление плавиковой кислотой и травление по слою цветного накладного стекла или же по слою силикатной краски, люстра или золота.

### **Технологические приёмы при травлении**

**Матирование.** Рецепт травильного состава зависит от химического состава стекла, вида изделий, желательной фактуры поверхности. Как правило, растворы применяют для равномерного матирования плоских листов стекла. Применяют растворы:

№ 1: 125 г фторида аммония  $NH_4F$ , 150 мл плавиковой кислоты и 250 мл  $H_2O$ ;

№ 2: 250 г  $NH_4F$ , 50 мл  $H_2SO_4$ , 25 г  $(NH_4)_2SO_4$  и 250 мл  $H_2O$ .

При матировании стекла пастами получается более грубозернистая поверхность, так как в этом случае нет движения травящих веществ, как при прополаскивании раствором. Для получения более тонкой фактуры добавляют соли калия  $KF$ ,  $KCl$ ,  $K_2CO_3$ ,  $K_2SO_4$ . Нейтральные соли способствуют образованию кристаллов, необходимых для обеспечения эффекта матирования стекла. В качестве наполнителей паст можно применять  $BaSO_4$ ,  $CaF$ , декстрин, крахмал, казеин, муку.

**Светлое травление.** Применяют травильные составы, не образующие нерастворимых солей; тогда плавиковая кислота разрушает не защищенные кристаллами участки стекла и беспрепятственно проникает в глубину последнего. Поверхность стекла остается блестящей.

Технику светлого травления нередко называют гильоширным травлением. При помощи гильоширной машины на изделие наносят рисунки, представляющие собой сочетание переплетенных между собой прямых и изогнутых линий.

Одна из разновидностей светлого травления – травление неразбавленной плавиковой кислотой. Этот процесс нужно проводить очень быстро, иначе образуются соли. При этом можно получить глубокие линии и фактурную поверхность. Кислоту наносят кистью. Однако для глубокого травления чаще всего применяют разбавленную плавиковую кислоту (объемные доли): 1 – HF, 1–10 H<sub>2</sub>O. «Льдистый» эффект дает состав 2 HF:1 H<sub>2</sub>O.

Иногда при травлении используют эффект движения выделяющихся пузырьков газообразного вещества вдоль поверхности стекла. Состав содержит плавиковую и серную кислоты (объемные доли): 1 – HF, 2 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Изделие, залитое для устойчивости водой, устанавливают в ванне с раствором. Пузырьки газа поднимаются вверх, скользя по поверхности стекла. Сразу же по прохождении пузырьков на соответствующие участки стекла воздействует сильная плавиковая кислота, поэтому по следу движения пузырьков протравливаются довольно глубокие линии. Интересная фактура получается после травления стеклянной поверхности, предварительно изрытой многочисленными сколами при помощи алмазных или победитовых резцов. Можно применять неоднократное травление различными составами. Если разбрызгать на поверхности стекла парафин или нанести беспорядочные пятна парафина, например, губкой, то при травлении составом (объемные доли): 1 – HF, 1,5 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – получают «льдистые» лучи, расходящиеся от гладких (защищенных парафином) участков стекла.

**Травление по цветному стеклу.** По этому способу протравливают полутоновые рисунки на двухслойном накладном стекле. На различных участках поверхности стекла цветной слой протравливают на различную глубину, добиваясь необходимой интенсивности цвета на каждом участке. Может травиться и многослойное цветное стекло.

#### **Обработка цветного стекла в различных травильных составах**

Исследовались образцы различных цветов: синего, зелёного, голубого, а также прозрачное стекло. Стекло предварительно обезжиривалось в 10%-ной плавиковой кислоте, затем промывалось и далее подвергалось обработке в различных травильных составах.

1. HF 40%.
2. HF 20%.
3. 150 мл HF, 50 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

4. 0,5 л , 110 г/л NaF, 125 г **II**, 150 мл HF.

5. 0,5 л , 110 г/л NaF, 125 г **II**, 150 мл HF, 50 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

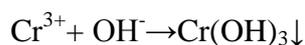
Обработка различной продолжительности производилась при различных режимах (варьировалась температура, применялось или нет перемешивание раствора с помощью магнитной мешалки Magnetic Stirrer MSH 300). На поверхности стекла во время травления образовывался белый налёт – кристаллы нерастворимых солей. После обработки стёкла тщательно промывались. Измерялись и сравнивались толщины стекла до и после травления, после чего определялась средняя скорость съёма стекла, которая составила 0,7 мкм/час. Результаты обработки при наиболее удачных сочетаниях режимов и составов стёкол приведены в таблице 1.

#### **Распознавание осадков, полученных при травлении, и выявление составов стёкол**

При травлении синего стекла образовался осадок розового цвета. Известно, что соли кобальта (II) в безводном состоянии обычно синего цвета, а их водные растворы и кристаллогидраты окрашены в розовый цвет, например хлорид кобальта (II) образует розовые кристаллы состава CoCl<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O. Фильтровальная бумага, пропитанная раствором этой соли и потом высушенная, может служить грубым гидроскопом (указателем влажности), так как в зависимости от содержания влаги в воздухе принимает разные оттенки цветов – от синего до розового. Следовательно, основным составляющим синего стекла является двухвалентный кобальт, точнее его оксид.

При обработке голубого стекла в травильном составе 0,5 л , 110 г/л NaF, 125 г **II**, 150 мл HF, 50 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> раствор окрасился в голубой цвет. Характерный сине-голубой цвет имеет водный раствор сульфата меди, поэтому можно утверждать, что в голубой цвет стекло окрашивает оксид меди (II).

При обработке зелёного стекла в травильном составе 0,5 л , 110 г/л NaF, 125 г **II**, 150 мл HF образовался синева-серый осадок. Более тёплые оттенки зеленого цвета (без примеси голубого) обусловлены присутствием в стекле иона хрома Cr<sup>3+</sup> в виде оксида хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а ион хрома, вступая в реакцию с ионами OH<sup>-</sup> образует гидроксид хрома, который и выпадает в осадок.



## Результат травления цветного стекла

№ образца	Цвет стекла	Травильный состав	Продолжительность обработки, мин	Режимы, примечания	Результат обработки
1	Зеленый	HF 40%	60	t = 18–24°C	Матирование поверхности
2	Синий	HF 40%	60	t = 18–24°C	Съём неравномерный от 3 мкм до 1 мм, образуется розовый осадок
3	Синий	HF 40%	60	t = 40°C, перемешивание раствора	Съём равномерный, поверхность глянцевая, толщина образца уменьшилась от 2,8 мм до 1 мм ±0,3мм
4	Синий	0,5 л , 110 г/л NaF, 125 г F, 150 мл HF	30	t = 18–24°C, перемешивание раствора	Лёгкое матирование поверхности
5	Зеленый	0,5 л , 110 г/л NaF, 125 г F, 150 мл HF	30	t = 18–24°C, перемешивание раствора	Формируется фактура на поверхности
6	Голубой	0,5 л , 110 г/л NaF, 125 г F, 150 мл HF, 50 мл H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30	t = 18–24°C, перемешивание раствора	Формируется мелкозернистой фактура на поверхности
7	Зелёный	HF 40%	30	t = 18–24°C, перемешивание раствора	Формируется грубая фактура на поверхности

8	Прозрачный	HF 40%	30	t = 18–24°C, перемешивание раствора	Лёгкое матирование поверхности
9	Синий	0,5 л , 110 г/л NaF, 125 г F, 150 мл HF, 50 мл H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	t = 18–24°C, перемешивание раствора	Формируется мелкозернистой фактура на поверхности

\* Образцы 5, 6, 7, 9 подвергались дополнительной обработке. После обезжиривания в 10%-ной плавиковой кислоте они высушивались и на определенные области поверхности образцов наносился битумный лак № 350, после чего производилась обработка в 40% HF.

Фотографии полученных образцов приведены в таблице 2.

## Фотографии поверхности обработанных травлением образцов



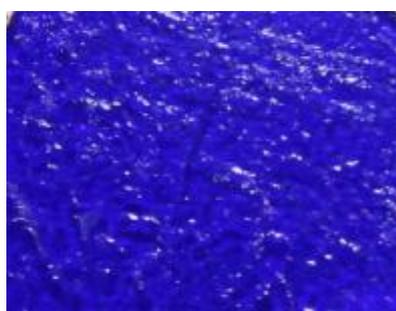
Образец №1



Образец № 2



Образец № 3



Образец № 4



Образец № 5



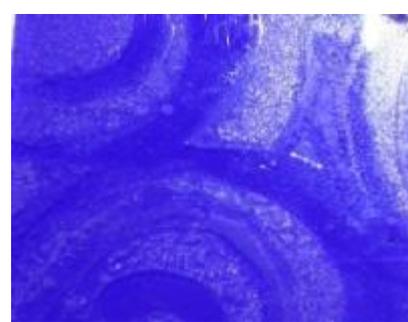
Образец № 6



Образец № 7



Образец № 8



Образец № 9

**Выводы**

Таким образом, варьируя составами травильных растворов, продолжительностью и режимами обработки, можно получать различные декоративные эффекты на поверхности цветных и неокрашенных стёкол. Обработанные таким образом стёкла могут с успехом конкурировать с другими, более дорогими материалами, и применяться в качестве вставок или иных конструктивных элементов в ювелирно-художественных изделиях.

### **Библиографический список**

1. Ланцетти А.Г. Изготовление художественного стекла / А.Г. Ланцетти, М.Л. Нестеренко. – М.: ВШ, 1987. – 345с.
2. Сергеев Ю.П. Выполнение художественных изделий из стекла: учеб. для худож. вузов, художественно-промышленных училищ, училищ прикладного искусства / Ю.П. Сергеев. – М.: ВШ, 1984. – 298с.
3. Технология стекла/ Под ред. Китайгородского И.И. – М.: Из-во литературы по строительству, 1967. – 564с.

## Сведения об авторах

### **Галанин Сергей Ильич**

*E-mail:* [sgalanin@mail.ru](mailto:sgalanin@mail.ru).

*Ученое звание, степень:* доктор технических наук, профессор.

*Место работы и должность:* Костромской государственный технологический университет (КГТУ), кафедра технологии художественной обработки материалов и технического сервиса (ТХОМ и ТС), заведующий кафедрой.

*Рабочий адрес и телефон:* 156005, г. Кострома, ул. Дзержинского, 17.  
(4942)-31-64-92.

### **Вологодина Виктория Олеговна**

*Место работы и должность:* Костромской государственный технологический университет (КГТУ), кафедра технологии художественной обработки материалов и технического сервиса (ТХОМ и ТС), студентка 5-го курса специальности «Технология художественной обработки материалов».

*Рабочий адрес и телефон:* 156005, г. Кострома, ул. Дзержинского, 17.  
(4942)-31-64-92.