

ленность санитарно-технического оборудования. Сер. 10. М., 1980, вып. 7, с. 19—20. 2. М е л ь н и к М.Т., У ш а к о в а Л.К. Легкоплавкие цветные стекло-эмалевые покрытия для защиты изделий из тонколистовой стали. — В кн.: Опыт научно-исследовательских организаций, предприятий и строок по антикоррозионной защите материалов. Минск, 1981, с. 45—46. 3. Х о д а к о в с к а я Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. — М., 1978, с. 285. 4. Т ы к а ч и н с к и й И.Д. Проектировка и синтез стекол и ситаллов с заданными свойствами. — М., 1977, с. 144. 5. П а в л у ш к и н Н.М., Х о д а к о в с к а я Р.Я. О природе ликвации в процессе ситаллизации титансодержащих стекол. — В кн.: Стеклообразное состояние: Тр. 5-го Всесоюз совещ. Л., 1971, с. 61—69.

УДК 666.291.5

Э.В. БОГУШ,

Е.М. КУРПАН, канд.техн.наук (БТИ)

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛЮСОВ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КРАСОК НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{—V}_2\text{O}_5\text{—PbO}^*$

Известные керамические краски содержат от 50 до 80 % легкоплавкого стекла. Поэтому их физико-механические характеристики определяются в основном свойствами флюсов [1]. К ним предъявляются следующие требования: соответствие флюса и декорированной глазурированной поверхности по величине температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР); высокая химическая устойчивость по отношению к различным реагентам; температура растекания флюсов более низкая, чем температура деформации декорируемого изделия; флюсы с хорошим блеском [2].

В качестве объекта исследования предложены известные составы легкоплавких флюсов, разработанные на основе системы  $\text{SiO}_2\text{—V}_2\text{O}_5\text{—PbO}$  с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также щелочных и щелочно-земельных оксидов [3]. Составы флюсов представлены в табл. 1. Цель настоящего исследования заключается в установлении возможности использования этих флюсов для получения высококачественных надглазурных красочных покрытий по фарфору и фаянсу с использованием глазури № 33 Минского фарфорового завода.

Флюсы указанных составов варились в корундизовых тиглях в силитовой электрической печи при температуре 1250 °С. Стекла хорошо сваривались и осветлились.

Для флюсов указанных составов были определены ТКЛР, температура начала деформации ( $t_{нд}$ ), температурный интервал полного растекания по поверхности и химическая устойчивость по отношению к различным реагентам (% п.). Некоторые свойства были рассчитаны на основе метода А.А. Аппена [4].

\*Работа выполнена под руководством канд.техн.наук, доц. И.В. Пища.

Табл. 1. Составы флюсов

Составы	Содержание оксидов, мол. дол., %							
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	ZnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
1/Р	52,7	25,04	6,90	—	—	—	12,44	2,95
2/Р	56,64	11,27	16,36	4,27	—	5,82	3,86	—
3/Р	60,24	7,00	12,80	4,95	5,29	2,47	3,50	3,75

С целью установления взаимосвязи между составом, некоторыми свойствами и степенью связанности структуры для флюсов составов 1/Р, 2/Р и 3/Р были рассчитаны фактор связанности структурного каркаса  $У$ , средняя сила мостиковых связей  $F_c$  и средняя сила связанности структурного каркаса  $F_y$  [5]. Экспериментальные и расчетные данные представлены в табл. 2.

Исследование физико-химических свойств малосвинцовых флюсов показало следующее. Значения ТКЛР флюсов лежат в пределах  $\sim 60-70 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> (табл. 2), что соответствует ТКЛР керамической глазури. Флюсы имеют хорошую растекаемость: интервал 700–850 °С (интервал полного растекания) соответствует температурам обжига фарфоровых изделий с надглазурными красочными покрытиями [2], однако  $t_{н.д.}$  их несколько повышена и составляет 560–630 °С. Расчетные значения  $n_D$  флюсов исследованных составов лежат в пределах 1,55–1,63, поэтому красочные покрытия, полученные на их основе, должны обладать хорошим блеском. Флюсы составов 1/Р–3/Р имеют небольшие потери во всех химических реагентах, что обусловлено невысоким содержанием в них B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, щелочей и присутствием в составах 2/Р и 3/Р глинозема и ZnO (см. табл. 1, 2) [6].

Высокая химическая устойчивость — основное требование, предъявляемое к флюсам, чему полностью удовлетворяют опробованные составы 1/Р–3/Р.

Как видно из табл. 2, для флюса состава 3/Р  $У$  и  $F_y$  имеют максимальные значения. Это свидетельствует о наибольшей степени

Табл. 2. Физико-химические свойства и структурные параметры флюсов 1/Р–3/Р

Составы	ТКЛР $\alpha \cdot 10^{-7}$ , град <sup>-1</sup>		$t_{н.д.}$ , °С	$n_D$ , расч.	Хим. устойчивость, % п.			Структурные параметры		
	экспер.	расч.			H <sub>2</sub> O	1н Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4 % CH <sub>3</sub> COOH	У	F <sub>c</sub>	F <sub>y</sub>
	1/Р	72,4	79,83	600	1,556	0,1	3,6	0,6	3,23	1,46
2/Р	76,00	73,96	560	1,634	0,1	3,9	1,5	3,14	1,46	4,57
3/Р	65,4	64,61	630	1,605	0,05	2,4	0,3	3,24	1,49	4,82

связанности его структуры, что вызвано повышенным содержанием в составе 3/Р кремнезема, невысокой концентрацией щелочей и присутствием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. табл. 1) и, следовательно, повышенной долей ковалентных связей [5].

Исходя из определения химической устойчивости, потери во всех реагентах у флюса 3/Р наименьшие. Кроме того, средний ТКЛР у состава 3/Р минимален, а  $t_{н.д.}$  — максимальна (см. табл. 2).

Таким образом, экспериментальные данные по химической устойчивости,  $t_{н.д.}$  и ТКЛР подтверждаются расчетным путем. Высокая химическая устойчивость флюса 3Р, повышенная  $t_{н.д.}$ , а также низкий ТКЛР обуславливаются высокой степенью ковалентности связей, участвующих в образовании структуры стекла. Учитывая вышеизложенное, расчеты параметров  $У$ ,  $F_c$  и  $F_y$  могут оказаться полезными при прогнозировании свойств легкоплавких флюсов.

Свинец, входящий в состав исследованных флюсов (см. табл. 1), весьма токсичен. Поэтому недопустимо, чтобы концентрация выщелоченных ионов Pb<sup>2+</sup> в моющих растворах и других химически активных средах, находящихся в контакте с декорируемой поверхностью, превышала предельно допустимую концентрацию (ПДК) [7].

С целью оценки устойчивости красочных покрытий к выщелачиванию ионов свинца были определены концентрации Pb<sup>2+</sup> в растворе фотоколориметрическим методом.

По общепринятой методике [2] синтезированы краски на основе флюсов 1/Р–3/Р, флюса № 6 Дулевского красочного завода и разработанного в ПНИЛ стекла и силикатов пигмента № 25. (Соотношение флюс: пигмент в синтезированных красках составляло 7,5:1). Затем краски наносились на фарфоровые подложки, высушивались и обжигались в силитовой печи при 850 °С с выдержкой 0,5 ч. Все покрытия после обжига отличались насыщенным цветом, блеском, отсутствием цека.

Табл. 3. Значения концентраций ионов Pb<sup>2+</sup>, выщелоченных из красочных покрытий после обработки в растворах 0,25 % CH<sub>3</sub>COOH

Состав краски	Оптическая плотность раствора	Концентрация Pb <sup>2+</sup> по калибр. графику, мг/мл	Исх. концентрация Pb <sup>2+</sup> в растворе, мг/мл	Объем действующего раствора $v$ , мл	Площадь покрытия $b$ , см <sup>2</sup>	Концентрация Pb <sup>2+</sup> , мг/100 см <sup>2</sup>
1/Р (25)	0,035	0,00052	0,00208	50	7,070	1,47
1/Р (25)	0,015	0,00025	0,00100	50	6,272	0,80
3/Р (25)	0,030	0,00045	0,00180	50	5,887	1,53
Заводская 6 (25)	0,090	0,0013	0,0052	50	2,843	9,15

Образцы с красочными покрытиями выдерживались в течение 1 ч в растворах 0,25 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; затем растворы исследовались на содержание ионов  $\text{Pb}^{2+}$  фотоколориметрическим методом [7]. Результаты фотоколориметрии представлены в табл. 3.

Таким образом, концентрация выщелоченных ионов  $\text{Pb}^{2+}$  на каждые 100  $\text{см}^2$  покрытия из красок с флюсами 1/Р-3/Р в 6—11 раз ниже, чем из заводской краски. Кроме того, для всех синтезированных красок эта концентрация ниже ПДК в 30—60 раз [7].

Анализируя все экспериментальные и расчетные данные по исследованию флюсов 1/Р-3/Р и красок на их основе, можно заключить, что опробованные флюсы обладают требуемыми значениями ТКЛР ( $65-76 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ ), хорошей растекаемостью, высоким  $n_D$  (1,556-1,605), высокой химической устойчивостью и несколько повышенной  $t_{н.д.}$  (560—630 °С).

Однако красочные покрытия, полученные на основе опробованных флюсов составов 1/Р-3/Р, отличаются несколько повышенной температурой обжига (850 °С), что требует их корректировки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов В.И. Глазури, эмали, керамические краски и массы. — М.—Л., 1937, с. 70—74.
2. Мороз И.И., Комская М.С., Олейникова Л.Л. Справочник по фарфоро-фаянсовой промышленности. — М., 1980, т. 2. — 350 с.
3. Shaw K. Ceramics farbers. — L., 1960. — 352 p.
4. Аппен А.А. Химия стекла. — Л., 1970. — 350 с.
5. Ермоленко Н.Н. О зависимости некоторых физических свойств стекол от их состава и структуры. — В кн.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5, с. 3—9.
6. Безбородов М.А. Химическая устойчивость силикатных стекол. — Минск, 1972. — 303 с.
7. Карякина М.И. Лабораторный практикум по испытаниям лакокрасочных покрытий и материалов. — М., 1977. — 230 с.

УДК 666.112.3.(088.8)

Т.И. РОТМАН,  
Л.Г. ДАЩИНСКИЙ,

Ю.М. КОСТЮНИН, канд-ты техн.наук (БТИ)

### ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛА МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

При синтезе стеклокристаллических материалов рядом авторов [1—4] установлено, что весьма малые добавки оксидов металлов к основному катализатору кристаллизации могут вызывать ускорение процесса минералообразования, изменять порядок выделения метастабильных фаз и степень их кристаллизации.