

Согласно данному примеру, количество выщелачиваемых веществ для А-20 составляет $0,4 \cdot 10^{-6}$ г-экв, для грунта — $\Delta VNaOH$ равно 2,1 мл, из них: 1,1 мл приходится на ионы Me^{2+} и Me^{3+} , а общее количество выщелачиваемых веществ для грунтовой эмали составляет $4,0 \cdot 10^{-6}$ г-экв ($2,2 \cdot 10^{-6}$ приходится на входящие в состав NiO и Fe_2O_3).

Таким образом, метод кондуктометрического титрования позволяет более полно представить картину выщелачивания ионов, определить кислотостойкость в единицах фритты и покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саркисов П.Д. Технический анализ и контроль производства стекла и изделий из него. — М., 1976, с. 129.
2. Лабораторный практикум по технологии стекла и ситаллов. — Днепропетровск, 1974, с. 140.
3. Кузнецов В.В. Физическая и коллоидная химия. — М., 1968, с. 245.
4. Скорчелетти В.В. Теоретическая электрохимия. — Л., 1970, с. 176—178.
5. Кондратьев С.Н. Краткий курс физической химии. — М., 1978, с. 225—227.
6. Барковский В.Ф. Физико-химические методы анализа. — М., 1972, с. 174—175.

УДК 666.01

М.Т. МЕЛЬНИК, канд.техн.наук,
Л.К. УШАКОВА,
Л.Г. ХОДСКИЙ, канд.техн.наук,
С.П. РОДЦЕВИЧ (ИОНХ АН БССР)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ Al_2O_3 И B_2O_3 НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ И ГЛУШЕНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ЛЕГКОПЛАВКИХ ЭМАЛЕЙ

В последнее время разработаны легкоплавкие силикатные эмали, в которых отсутствуют токсичные и дефицитные материалы (оксиды свинца, бария, сурьмы, мышьяка и др.). Однако большинство из них отличается высокой летучестью отдельных компонентов при плавках, низкой химической устойчивостью и т.п.

Для совершенствования составов эмалей необходимо знание закономерностей взаимного влияния компонентов, входящих в эмаль, а также процессов, происходящих при формировании покрытий. В частности, значительный интерес для теории и практики эмалирования представляет изучение механизма глушения и кристаллизации эмалей в зависимости от их состава и других факторов.

Проведенное ранее комплексное изучение физико-химических свойств стекол системы $R_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2-F$ позволило разработать на их основе широкую палитру цветных покрытий с пониженной температурой оплавления [1, 2]. Однако эмали оказались чувствительными к изменению технологических параметров

плавки. Небольшое увеличение времени варки способствовало улетучиванию значительного количества фтора и борного ангидрида. В результате температура оплавления эмалей повышалась на 50–70 °С; ухудшалось также глушение покрытий.

С помощью рентгенофазового анализа и электронной микроскопии было установлено, что при уменьшении содержания B_2O_3 в опытных эмалях увеличивается количество кристаллов рутила и кристоболита, ухудшающих качество покрытий. Избыток борного ангидрида (10–30 % от общего количества B_2O_3) не оказывает заметного влияния на данные покрытия.

С целью повышения технологичности разработанных эмалей изучено влияние ряда добавок (SrO , CaO , Al_2O_3 и др.), которые, согласно литературным данным [3, 4], могут уменьшить их чувствительность к колебанию технологических параметров плавки.

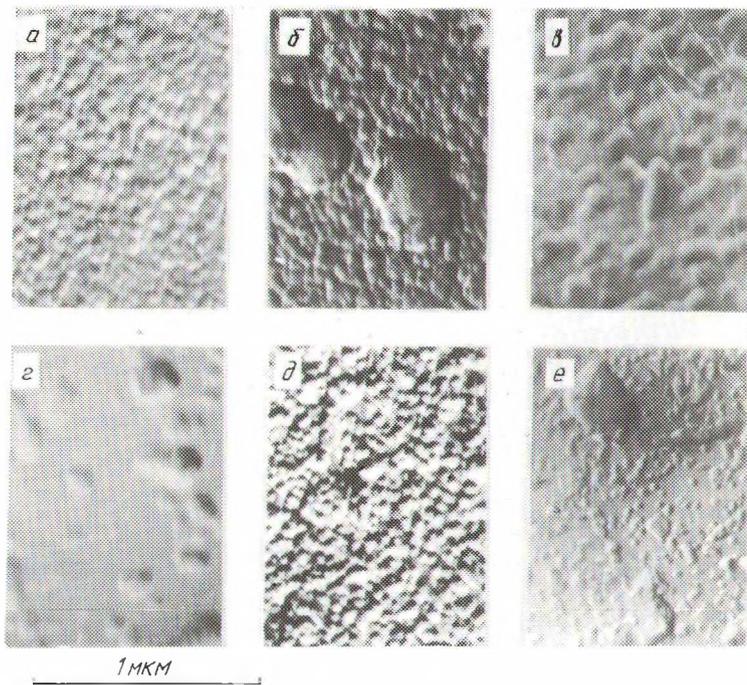


Рис. 1. Электронные микрофотографии покрытий Л-61 и 22-8 с различным содержанием Al_2O_3 и B_2O_3 (мол. дол., %): Л-61: а — 0 Al_2O_3 , б — 1, б Al_2O_3 ; 22-8: в — 11,0 B_2O_3 , г — 13,0, д — 8,0, е — 7,0 B_2O_3 .

Исследование показало, что наиболее благоприятное влияние на свойства изученных стекол и эмалей оказывает Al_2O_3 . На электронно-микроскопических снимках исходной эмали Л-61, не содержащей Al_2O_3 , обнаруживаются четко выраженные, равномерно

распределенные микронеоднородности (рис. 1, а). Однако рентгеноаморфность данного стекла указывает на их ликвационный характер (рис. 2.1). При введении в эмаль Al_2O_3 наблюдается уменьшение размеров микронеоднородностей с последующим их слиянием и образованием агрегатов, т.е. происходит некоторое упорядочение микроструктуры эмали и улучшение ее свойств (рис. 1, б). Так, наличие в составе до 2 мол. дол., % оксида алюминия сверх 100 % уменьшило потери массы фритты при обработке в 4%-ной CH_3COOH с 0,4 % до 0,1 %. Улучшилось и глушение покрытий.

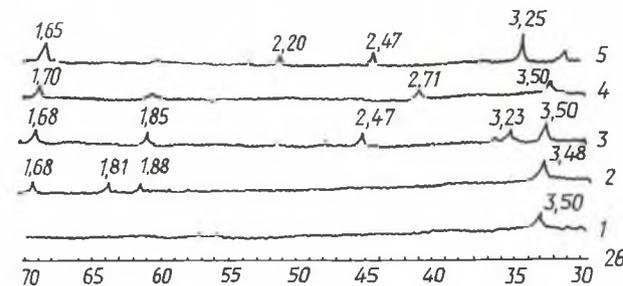


Рис. 2. Дифрактограммы покрытия 22-8 при переменном содержании B_2O_3 (мол. дол., %): 1 — 9,0; 2 — 8,0; 3 — 7,0; 4 — 11,0; 5 — 12,0.

Проведено также изучение влияния B_2O_3 на свойства алюмосодержащих эмалей. На основе исходного состава 22-8, включающего 0,5 мол. дол., % Al_2O_3 и 10 мол. дол., % B_2O_3 , синтезирован ряд покрытий с различным содержанием борного ангидрида (табл. 1).

Электронно-микроскопическое исследование этих составов показало, что последовательное увеличение борного ангидрида в исходной эмали 22-8 способствует вначале укрупнению ликвационных капель, а затем их слиянию и формированию ячеистой структу-

Табл. 1. Свойства покрытий, полученных путем изменения концентрации B_2O_3 в исходной эмали 22-8

Номер образца	Содержание B_2O_3 , мол. %	Блеск (визуально)	Блеск, %	Пороки
Исх.	10	Хороший	86	Отсутствуют
2	11	Удовлетворительный	83	Шагрень
3	12	Отсутствует	82	Кристаллизация
4	13	— " —	79	Грубая кристаллизация
5	9	Хороший	86	Отсутствуют
6	8	— " —	85	Волнистость
7	7	Удовлетворительный	85	Недожог

ры с последующим частичным растворением капельных микронеднородностей в расплаве и образованием крупных кристаллов рутила (рис. 1, б, г). При этом из-за грубой кристаллизации покрытие теряет блеск (см. табл. 1, обр. 2—4).

По-видимому, при избытке борного ангидрида уменьшается вязкость расплава и создаются условия для роста кристаллов рутила выше оптимального размера. Следовательно, B_2O_3 способствует кристаллизации данных стекол. Уменьшение B_2O_3 на 2 мол. дол. % по сравнению с исходным составом почти не отражается на качестве изученных титановых алюмосодержащих покрытий (обр. 6). Электронно-микроскопический снимок этих эмалей показывает наличие хорошо развитой ликвационной структуры. Имеются участки укрупненных микрообластей, образованных слиянием нескольких капель (рис. 1, д). Рентгенофазовый анализ образцов, подвергшихся термообработке при температуре 700 °С (близкой к температуре обжига эмалей), фиксирует кристаллическую фазу анатаза и незначительное количество рутила (рис. 2.2).

Более значительное снижение B_2O_3 в составе способствует уменьшению размера ликвационных образований и формированию мелких кристаллов рутила и анатаза, что подтверждается дифрактограммами образцов и электронными микрофотографиями (рис. 1, е и 2,3). Эти изменения отражаются на качестве покрытий: наблюдается снижение белизны и блеска (обр. 7).

Из сказанного следует, что потеря некоторого количества бора (до 2 %) при плавлении эмалей, содержащих Al_2O_3 , сказывается на их кристаллизации и других свойствах в меньшей мере, чем это имело место в стеклах, в которых отсутствовал оксид алюминия.

Можно предположить, что Al_2O_3 способствует изменению структуры данных стекол. Имея малый радиус, высокие валентность и электроотрицательность, ион алюминия, по-видимому, входит в кремнекислородный каркас в виде тетраэдров (AlO_4), вытесняя более крупные группировки TiO_2 из анионной части структуры в катионную [5]. Такая перестройка структуры стекла вызывает повышение вязкости расплава, что ограничивает рост кристаллов и способствует хорошему глушению покрытий. В результате добавки оксида алюминия снижается степень растворимости титана в расплаве стекла.

Таким образом, проведенное исследование позволило установить степень взаимного влияния B_2O_3 и Al_2O_3 в процессе формирования покрытий, получить интенсивно заглушенные эмали и снизить их чувствительность к неизбежным потерям B_2O_3 при плавке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельник М.Т., Ушакова Л.К., Ходский Л.Г. Покровные силикатные эмали с пониженной температурой оплавления. — В кн.: Промыш-

ленность санитарно-технического оборудования. Сер. 10. М., 1980, вып. 7, с. 19—20. 2. Мельник М.Т., Ушакова Л.К. Легкоплавкие цветные стеклоэмалевые покрытия для защиты изделий из тонколистовой стали. — В кн.: Опыт научно-исследовательских организаций, предприятий истроек по антикоррозионной защите материалов. Минск, 1981, с. 45—46. 3. Ходаковская Р.Я. Химия титаносодержащих стекол и ситаллов. — М., 1978, с. 285. 4. Тыкачинский И.Д. Проектировка и синтез стекол и ситаллов с заданными свойствами. — М., 1977, с. 144. 5. Павлушкин Н.М., Ходаковская Р.Я. О природе ликвации в процессе ситаллизации титаносодержащих 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 $SiO_2-B_2O_3-PbO^*$

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 $SiO_2-B_2O_3-PbO$ с добавками Al_2O_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 ($t_{н.д.}$), 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.