

др. — В кн.: Исследования по созданию и внедрению в производство высококачественных керамических изделий для промышленного и массового жилищного строительства. М., 1979, с. 127—145. 2. О л о б и к я н Ж.А. Исследование процессов ликвации и кристаллизации в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{RO}$: Автореф. дис... канд. техн. наук. — М., 1970.— 24 с. Исследование процессов кристаллизации и ликвации циркониевых стекол в связи с разработкой термостойкой глазури для облицовочных плиток Целиноградского керамического комбината. — В кн.: Научные исследования по повышению качества продукции строительной керамики. М., 1979, с. 108—124. 4. Тонкая микроструктура и свойства ликвирующих глазурей для майолики/Ю.Г. Штейнберг, Э.Ю. Тюрн, В.А. Березовская, Г.И. Ковалев. — Стекло и керамика, 1974, № 7, с. 25—27. 5. Изучение ликвационных явлений в стекловидных покрытиях по керамике/Ю.Г. Штейнберг, Э.Ю. Тюрн, В.А. Березовская, Г.И. Ковалев. — В кн.: Труды НИИ керам. пром. (ГИКИ), 1974, вып. 1 (52), с. 37—46.

УДК 666.29

Ю.И. БАКАЛИН,
В.М. ДОБРУНОВА (Отрасл. науч.-исслед. лаб. БИСИ)

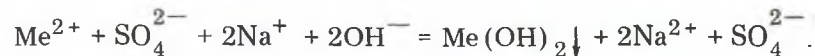
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЭМАЛЕВЫХ ФРИТТ И ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Согласно литературным источникам [1, 2], выщелачивание стекол и стеклоэмалей определяется титрованием горячих водных растворов после выдержки в них образцов 0,01 н раствором HCl в присутствии метилрота. Результаты выражают в мл 0,01 н HCl , пошедшего на титрование, или в мг извлеченной из образца Na_2O . При изучении коррозионной стойкости стеклоэмалей, в состав которых входит большее число оксидов, чем в состав стекол, возможно выщелачивание не только вышеуказанного оксида, но и других, таких, как Me^{2+} , Me^{3+} . Это подтверждается результатами изучения кондуктометрического метода титрования кислых растворов до и после выдержки в них образцов.

Растворы кислот при определении образцов на кислотостойкость отличаются высокой электропроводностью ввиду большой ионной проводимости или подвижности ионов водорода (в щелочных растворах — подвижности OH^-) [3]. При выдержке в таком растворе стеклоэмали происходит выход ионов с поверхности образца в раствор, где образуется в результате выхода смесь кислоты и ее соли, т.е. часть кислоты прореагировала и на месте ионов в растворе появились новые ионы.

При кондуктометрическом титровании исходного раствора кислоты наблюдается точка перелома (рис. 1, а), т.е. эквивалентная точка титрования. После связывания всех ионов H^+ при дальнейшем титровании электропроводность раствора возрастает вследствие избытка добавляемых ионов OH^- [4, 5]. Титрование же раствора кислоты после выдержки в ней образца, в случае выщелачива-

ния ионов Me^{2+} и Me^{3+} будет происходить по типу титрования кислоты и ее соли. В данном случае характер кривой титрования имеет другой вид (рис. 1, б). Точка В обозначает полную нейтрализацию оставшейся кислоты, ионов H^+ (эквивалентная точка титрования 1). При дальнейшем прибавлении OH^- увеличения электропроводности не наблюдается вследствие образования с ионами Me^{2+} , Me^{3+} труднорастворимых веществ-гидроксидов, ПР которых составляет от $1 \cdot 10^{-12}$ до $1 \cdot 10^{-33}$. Электропроводность раствора при этом не изменяется, так как идет замена одних ионов на другие приблизительно одинаковой подвижности:



Точка С на рис. 1, б (Т.Э.2) указывает на то, что все ионы металлов, образующие труднорастворимые соединения типа $\text{Me}(\text{OH})_n$, в растворе отсутствуют и дальнейшее увеличение OH^- приводит к резкому возрастанию его электропроводности [6].

Таким образом, характер кривой кондуктометрического титрования показывает: идет выщелачивание до Me^+ либо дополнительно выщелачиваются и другие ионы с поверхности стеклоэмали, в частности Me^{2+} , Me^{3+} . По графику титрования возможно количественное определение и тех, и других.

Измерения сопротивления исследуемых растворов, электропроводности проводились с помощью реохордного моста типа Р-38 и ячейки с платиновыми электродами.

В работе исследуются растворы H_2SO_4 до и после выдержки в них эмалевых покрытий и фритт. Для испытания эмалевой фритты на коррозионную стойкость навеску в количестве 1 г выдерживают в течение 3 ч при кипячении с обратным холодильником в 100 мл 21 %-ной серной кислоте, после чего отбирают пипеткой пробу — 1 мл раствора и доводят до метки в мерной колбе на 50 мл. Затем эта порция титруется 1 н раствором NaOH .

При испытании эмалевого покрытия образцы выдерживаются в течение 1, 6, 12 ч в 21 %-ном растворе H_2SO_4 при температуре 25 °С, после чего отбирается проба и разбавляется 1:50. Затем она титруется 1 н раствором NaOH . На рис. 2 показаны кривые кондуктометрического титрования растворов H_2SO_4 (рН 2) после опыта со стеклоэмалевым покрытием А-20 и грунтовой эмалью (20-15,

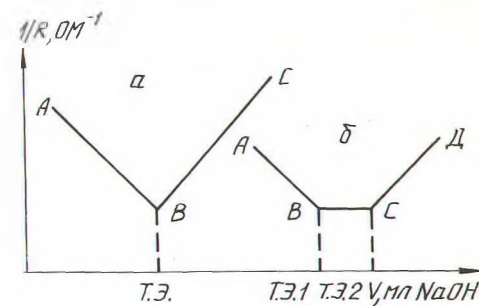


Рис. 1. Кривые кондуктометрического титрования: а — сильной кислоты; б — смеси кислоты и ее соли.

27, 35). Начальные значения электропроводностей растворов при титровании характеризуют процессы наибольшего выщелачивания при наименьшей величине электропроводности, т.е. грунтовая эмаль выщелачивается интенсивнее, что и подтверждается результатами титрования.

Для раствора кислоты до испытания в ней образцов количество пошедшего на титрование 1 н раствора NaOH— V_1 . После выдержи

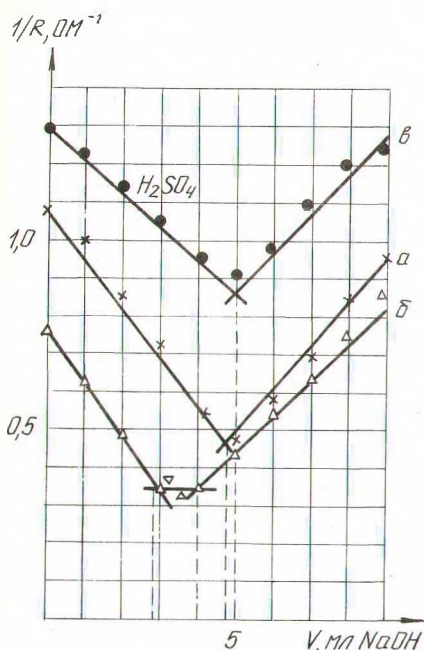


Рис. 2. Кривые титрования растворов до и после выдержки образцов в H_2SO_4 : а — для стеклоэмали А-20; б — для грунта; в — кривая титрования кислоты.

При отсутствии в составе стеклоэмали NiO и Fe_2O_3 это могут быть другие оксиды: Cr_2O_3 , MnO, MgO, ZnO, PbO, CoO, осаждающиеся в виде гидроксидов.

Расчет количества выщелачиваемого вещества проводится по формуле

$$q = N \Delta V V_3 / 1000 V_4,$$

где N — концентрация NaOH, н; ΔV — изменение объема NaOH, пошедшего на титрование раствора H_2SO_4 до и после выдержки образцов (по эквивалентной точке); V_3 — объем исследуемого раствора; V_4 — объем титруемого раствора (учитывается разбавление).

ки образцов количество 1 н NaOH— V_2 уменьшается, так как часть кислоты прореагировала с покрытием и ионов H^+ в растворе стало меньше.

Изменение объемов V_1 — V_2 составляет то количество NaOH, которое пропорционально количеству прореагированного вещества покрытия. Чем значительнее изменение объемов V_1 — V_2 , т.е. ΔV для H_2SO_4 и исследуемого раствора, тем ниже кислотостойкость покрытия или фритты. Данные хорошо согласуются с результатами весового анализа: коррозионная стойкость покрытия стеклоэмалью А-20 составляет 0,25, грунта — 2,98 мг/см². Причем кривая титрования исследуемого раствора после выдержки грунта имеет две точки эквивалентности, подтверждающие наличие в растворе не только ионов Me^+ , но и Me^{2+} , Me^{3+} . Действительно, в состав грунтовой эмали входят оксиды Ni и Fe.

Согласно данному примеру, количество выщелачиваемых веществ для А-20 составляет $0,4 \cdot 10^{-6}$ г-экв, для грунта — $\Delta V NaOH$ 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 V_2O_5 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