

Бельй Я. И.,
Голеус В. И.,
Павлова Е. В.,
Кисличная Р. И.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СВОЙСТВА БЕСФТОРИСТЫХ БЕЗБОРНЫХ ЭМАЛЕЙ

В статье приведены результаты влияния оксидов щелочно-земельных металлов MgO и SrO на свойства бесфтористых безборных эмалей. Установлено их положительное влияние на химическую устойчивость, термический коэффициент линейного расширения и оптические характеристики эмалевых покрытий как при введении порознь, так и совместно.

Ключевые слова: эмаль, покрытие, термический коэффициент линейного расширения, химическая устойчивость, блеск, белизна

1. Введение

Современной тенденцией развития производства эмалированных изделий хозяйственно-бытового назначения является расширение их ассортимента и получение изделий улучшенного качества. К основным направлениям в производстве эмалированных изделий относится использование новых эффективных видов покровных эмалей, характеризующихся комплексом требований к физико-химическим, гигиеническим, оптическим и декоративным свойствам.

2. Постановка проблемы

В практике эмалирования стальных изделий для получения качественного эмалевого покрытия применяют эмали, содержащие соединения фтора и бора, которые обеспечивают хорошую укрывистость, снижают температуру плавления и вязкость расплава, препятствуют кристаллизационным процессам и обеспечивают получение качественного стеклослоя. К существенным недостаткам технологии изготовления и применения этих покрытий относятся выделение и миграция фтора и бора в окружающую и пищевые среды, а также дефицитность и высокая стоимость фтор- и борсодержащих соединений [1].

К основным требованиям, предъявляемым к покровным эмалям для эмалирования посуды, в первую очередь, относятся высокая химическая устойчивость и безопасность воздействия на организм человека. Решение же проблемы снижения токсичных компонентов в составе покровных эмалей, контактирующих с пищевыми средами, является актуальной задачей современного эмальпроизводства.

Основная проблема при разработке составов покровных эмалей, полностью исключаящих содержание фтора и бора, заключается в сложности получения качественного стеклослоя, отвечающего комплексу предъявляемых требований. Разработка научных основ направленного регулирования свойств безборных бесфтористых покровных эмалей [2] путем модифицирования их составов добавками нетоксичных материалов имеет важное научное и практическое значение.

3. Анализ литературных данных и постановка задач

Решение указанной проблемы, на наш взгляд, возможно на основе стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$.

Указанная система в данный момент является недостаточно изученной в направлении возможности ее использования для получения яркоокрашенных бесфтористых безборных эмалевых покрытий.

По результатам исследований процессов стеклообразования и свойств стекол [3] в малотитанистой области системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ установлена область концентрации оксидов, проявляющих наименьшую склонность к кристаллизации, которая является основой для получения яркоокрашенных стеклоэмалевых покрытий. Недостатком полученных эмалей является повышенные значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) ($91,75-118,7 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$) и водостойкость, которая соответствует III-ему гидролитическому классу [3].

В литературе отсутствуют данные о влиянии оксидов щелочно-земельных металлов на физико-химические свойства бесфтористых безборных титанокальциевых эмалей и покрытий. Поэтому возник интерес к изучению влияния оксидов магния и стронция на свойства вышеуказанных эмалей. К тому же, данные оксиды не являются токсичными (в сравнении с BaO), а сырьевые материалы их содержащие, (железная магнезия, окись магния, карбонат стронция) применяются для изготовления эмалированных изделий хозяйственно-бытового назначения.

Учитывая недостаточную изученность влияния оксидов щелочно-земельных металлов на изменение свойств покровных эмалей, целью данной работы явилось исследование влияния оксидов магния и стронция на физико-химические и оптические свойства бесфтористых безборных эмалевых стекол и покрытий, как основы для получения яркоокрашенных эмалей.

4. Экспериментальная часть

В качестве исходного выбрали эмалевое стекло следующего состава, мас. %: 60,0 — SiO_2 ; 10,0 — TiO_2 ; 20,0 — Na_2O ; 10,0 — CaO [3]. Оксиды MgO и SrO вводили вместо оксида CaO в количестве 1,0–3,0 мас. %. Для описания свойств стекол от химического состав использовали симплекс-решетчатый план эксперимента третьего порядка (рис. 1).

Для получения шихт эмалей использовали следующие сырьевые материалы: кварцевый песок, соду кальцинированную, селитру натриевую, диоксид титана, мел,

Таблица 1

Химический состав эмалевых фритт и показатели свойств эмалей

Номер состава	Содержание оксидов, мас. %			Показатели свойств эмалей			
	MgO	CaO	SrO	Водоустойчивость, см ³ /г	ТКЛР, 10 ⁷ · °C ⁻¹	ТНР, °C	Растекаемость, мм
1*	—	10,0	—	0,32	109,73	600	29,3
2	1,0	9,0	—	0,26	90,39	610	22,0
3	2,0	8,0	—	0,25	87,37	610	21,7
4	3,0	7,0	—	0,20	97,0	625	20,7
5	2,0	7,0	1,0	0,19	88,66	590	21,0
6	1,0	7,0	2,0	0,20	92,53	610	22,0
7	—	7,0	3,0	0,21	99,83	605	21,0
8	—	8,0	2,0	0,25	84,95	600	21,9
9	—	9,0	1,0	0,28	93,72	600	22,7
10	1,0	8,0	1,0	0,25	98,88	600	21,5

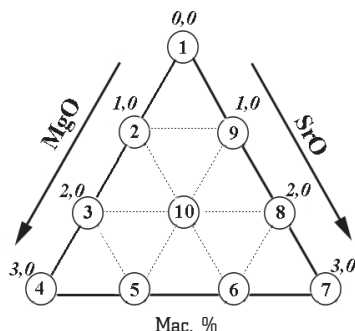


Рис. 1. План эксперимента. В узлах симплексной решетки — номера стекол

Для исследуемых стеклоэмалей были определены следующие свойства: водоустойчивость (зерновым методом), растекаемость (методом растекания капли) [4], термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и температура начала размягчения (ТНР) — на автоматическом кварцевом dilatометре ДКВ-5А [5]; вязкость ($\ln \eta$) — определялась расчетным путем [6].

Приготовление эмалевых шликеров осуществляли путем помола стеклофритт в керамических барабанах с добавкой 7,0 мас. ч. огнеупорной глины Положского месторождения марки ПЛГ-2 (Запорожской обл.); воды — 40,0 мл и по 0,1 мас. ч. электролитов NaNO_3 и KCl . Полученные шликера после старения (24 час) наносили на предварительно загрунтованные стальные образцы и обжигали в камерной электрической печи при температуре 830 °C в течение 4 мин. Качество покрытий оценивали как визуально, так и по результатам оптических характеристик: белизны — коэффициента диффузного (КДО) и блеска — коэффициента зеркального отражения (КЗО) с использованием компаратора цвета КЦ-3 [7] и блескомера ФБ-2 [8]. Исследования дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов эмалей проводили с использованием дериватографа Q-1500D [9] и дифрактометра ДРОН-3 [10] в монохроматизированном Cu , Ka -излучении.

Экспериментальные значения свойств стекол и покрытий представлены в табл. 1 на рис. 2, 3.

Как видно из полученных данных, введение в состав эмалевой фритты оксида магния или оксида стронция способствует незначительному улучшению химической устойчивости фритт — с III до II гидролитический класс (рис. 2, а). При одновременном введении указанных оксидов улучшается водоустойчивость эмалей (состав № 5 и № 6) до II-го гидролитического класса, что согласуется с литературными данными [11]. Структура таких стекол содержит ионы R^+ и R^{2+} , для которых необходимо чтобы каждый ион R^+ находился вблизи одного немостикового атома кислорода, а каждый R^{2+} — вблизи от двух немостиковых атомов. Наличие нескольких щелочно-земельных оксидов в составе стекла способствует еще большему упрочнению его структурной сетки [12].

Примечание: * — исходный состав

При введении в состав эмали оксидов щелочно-земельных металлов (MgO и SrO) растекаемость стеклофритт уменьшается (табл. 1). Это обусловлено тем, что MgO являются более тугоплавким ($t_{\text{пл}} = 2800$ °C) в сравнении с CaO ($t_{\text{пл}} = 2580$ °C), а SrO хотя и имеет несколько ниже температуру плавления ($t_{\text{пл}} = 2531$ °C), в указанных количествах не способствует улучшению растекаемости. Экспериментальные данные показывают, что замена CaO на MgO и SrO способствует уменьшению ТКЛР исследуемых стеклоэмалей с 109,73 до $81,19 \cdot 10^{-7} \cdot \text{град}^{-1}$, однако, замена CaO на SrO позволяет получить значения данной характеристики в еще меньших пределах 87,97– $81,19 \cdot 10^{-7} \cdot \text{град}^{-1}$ (табл. 1, рис. 2, б).

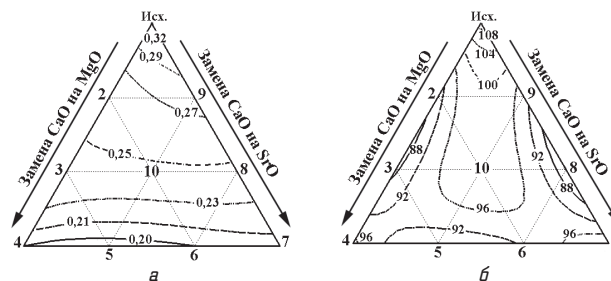


Рис. 2. Изолинии водоустойчивости (а) и ТКЛР (б) эмалевых фритт в зависимости от содержания оксидов MgO и SrO

Следует отметить, что замена CaO на MgO и SrO способствует уменьшению ТКЛР исследуемых стеклоэмалей с 109,73 до $81,19 \cdot 10^{-7} \cdot \text{град}^{-1}$, однако, замена CaO на SrO позволяет получить значения данной характеристики в еще меньших пределах 87,97– $81,19 \cdot 10^{-7} \cdot \text{град}^{-1}$ (табл. 1, рис. 2, б). При этом наименьшие значения ТКЛР можно достичь при содержании MgO и SrO 2,0 и 1,0 мас. % соответственно. Снижение ТКЛР объясняется тем, что введение двух и более двухзарядных ионов щелочно-земельных металлов способствуют увеличению степени связности структурной сетки и обладая более высокой энергией связи Me-O , чем ионы щелочных металлов [13].

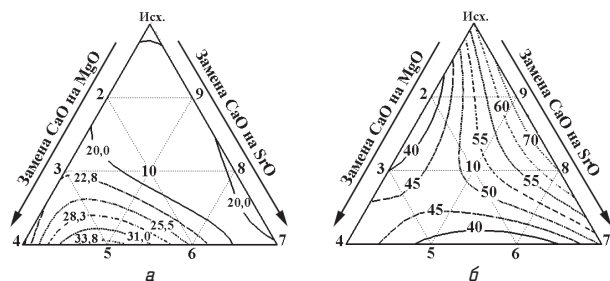


Рис. 3. Зависимость КДО (а) и КЗО (б) эмалевых покрытий от содержания оксидов MgO и SrO

Температура начала размягчения и вязкость эмалей с введением оксидов магния и стронция практически не изменяется.

Зависимость коэффициента диффузного (КДО) и зеркального отражения (КЗО) исследуемых эмалевых покрытий от их химического состава представленная на рис. 3, показала, что полученные слабозаглушенные покрытия. Анализ качества бесфтористых безборных стеклоэмалевых покрытий свидетельствует о том, что эмалевые покрытия имеют гладкий, ровный стеклослой. Замена CaO на MgO и SrO в количестве 1,0–3,0 мас. % способствует уменьшению показателей КДО (рис. 3, а) до 19,17 % и 19,51 % соответственно в сравнении с исходной эмалью (22,42 %), что подтверждают данные рентгенофазового анализа. Такие покрытия, вследствие слабой заглуженности, могут быть использованы в качестве основы для получения

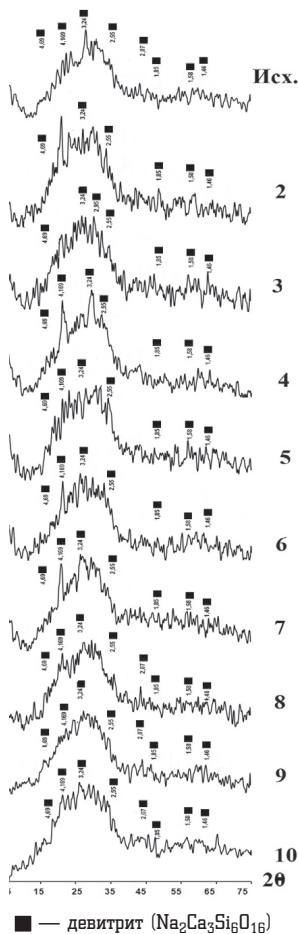


Рис. 4. Рентгенограммы синтезированных эмалей

основы для получения яркоокрашенных эмалей. Кроме того, замена CaO на MgO способствует ухудшению показателя блеска с 65 % до 50 % (рис. 3, б). Оксид стронция, введенный в количестве до 1,0–2,0 мас. % незначительно повышает блеск эмалевых покрытий – на 5–8 % [11].

Данные рентгенофазового анализа (рис. 4) покрытий показали, что преобладающей фазой эмалевых покрытий является девитрит ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$). Следов магния и стронция не обнаружено.

ДТА проводили с целью определения процессов происходящих в стеклоэмалях при нагревании до 900 °С, что почти соответствует температуре обжига опытных покрытий, кривые снимали выше температуры размягчения. Как показывают термограммы (рис. 5), составы эмалей начинают кристаллизоваться при температуре ниже 600 °С, (о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа

и полученные в результате обжига слабозаглушенные стеклопокрытия, характеризующиеся низкими значениями КДО) при дальнейшем ее повышении до 900 °С наблюдается плавление.

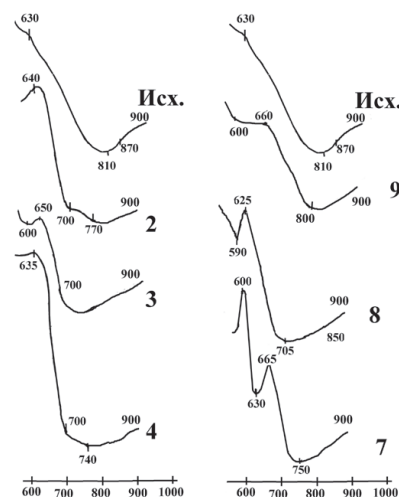


Рис. 5. Дифференциально-термический анализ стеклопокрытий

Отсутствие на дифрактограммах дифракционных максимумов отвечающие диоксиду титана вероятно обусловлено тем, что в таких количествах TiO_2 частично встраивается в структурную сетку стекла, а частично растворяется в эмалевом расплаве и поэтому не вызывает глушения эмалевого покрытия [11, 14].

5. Выводы

В результате проведенных исследований выявлены закономерности влияния оксидов щелочно-земельных металлов (MgO и SrO) на изменение физико-химических и оптических свойств бесфтористых безборных стекол и эмалей. Установлено, что указанные оксиды улучшают химическую устойчивость стеклофритт до II-го гидрولитического класса, а также способствуют снижению термического коэффициента линейного расширения с $109,73$ до $84,95 \cdot 10^{-7} \cdot \text{град}^{-1}$. За комплексом физико-химических и оптических свойств лучшими составами являются № 8 и 9 (содержащие 1,0–2,0 мас. % SrO), которые могут быть использованы в качестве основы при получения бесфтористых безборных яркоокрашенных эмалей предназначенных для эмалирования изделий хозяйственно-бытового назначения.

Литература

1. Брагина, Л. Л. Технология эмали и защитных покрытий [Текст] : учеб. пособие / ред. Л. Л. Брагиной, А. П. Зубехина. – Харьков: НТПУ «ХПИ»: Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с.
2. Bragina, L. L. Enamels for new enamelling processes [Text] / L. L. Bragina // Proc of 19th Intern. Enamellers Congr. 1, – Venice, 2001. – pp. 173–179.
3. Білий, Я. І. Дослідження склоутворення та властивостей стекол в малотитанійстій області системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ [Текст] / Я. І. Білий, К. В. Худомака, Н. А. Мінакова, Р. І. Кислична // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 5 – С. 162–165.
4. ГОСТ 24405-80. Эмали силикатные (фритты). Технические условия [Текст]. – Введ. 30.09.80. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 18 с.

5. ДКВ-5А. Автоматический кварцевый dilatометр. Техническое описание и инструкция [Текст]. — М.: ГИС, 1978. — 35 с.
6. Маховська, І. А. Розробка складів стекол та технології гарячого декорування скловиробів [Текст]: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.11. — Дніпропетровськ, 2006. — 28 с.
7. Компаратор цвета КЦ-3. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. БШ 2.850.212.ТО [Текст]. — ПО ЗОМЗ. — 1990. — 68 с.
8. Блескомер фотоэлектрический ФБ-2. Техническое описание и инструкция по эксплуатации [Текст]. — М.: ВНИИ полиграфия, 1984. — 24 с.
9. Дубровский, В. А. Методы исследования технологических свойств стекла [Текст] / В. А. Дубровский, М. Ф. Махова, Л. А. Первеева. — М.: Наука, 1970. — 10 с.
10. ASTM Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data [Text]. — Philadelphia, 1977. — 880 p.
11. Петцольд, А. Эмаль [Текст] / А. Петцольд. — М.: Металлургия, 1958. — 512 с.
12. Шелби, Дж. Структура, свойства и технология стекла [Текст] / Дж. Шелби. — М.: Мир, 2006. — 208 с.
13. Казьмина, О. В. Химическая технология стекла и ситаллов [Текст]: учеб. пособие / О. В. Казьмина, Э. Н. Беломестрова, А. А. Дитц; Томский политехнический университет. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. — 184 с.
14. Аппен, А. А. Химия стекла [Текст] / А. А. Аппен — Л.: Химия, 1974. — 352 с.

ВПЛИВ ОКСИДІВ ЛУЖНО-ЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ НА ВЛАСТИВОСТІ БЕЗФТОРИСТИХ БЕЗБОРНІХ ЕМАЛЕЙ

У статті наведено результати впливу оксидів лужно-земельних металів MgO і SrO на властивості безфтористих безборних емалей. Встановлено їх позитивний вплив на хімічну стійкість склофрит, термічний коефіцієнт лінійного розширення та оптичні показники емалевих покриттів при введенні як окремо, так і сумісно.

Ключові слова: емаль, покриття, термічний коефіцієнт лінійного розширення, хімічна стійкість, блиск, білизна.

Бельй Яков Іванович, доктор технічних наук, професор кафедри хімічної технології кераміки та скла, ГВУЗ Український державний хіміко-технологічний університет, Україна.
Голеус Віктор Іванович, доктор технічних наук, професор, проректор по науково-педагогічній роботі, завідувач кафедри кафедри хімічної технології кераміки та скла, ГВУЗ Український державний хіміко-технологічний університет, Україна.

Павлова Катерина Вікторівна, аспірант кафедри хімічної технології кераміки та скла, ГВУЗ Український державний хіміко-технологічний університет, Україна, e-mail: Proboschka@i.ua.

Кисличная Раїса Іванівна, кандидат технічних наук, науковий співробітник кафедри хімічної технології кераміки та скла, ГВУЗ Український державний хіміко-технологічний університет, Україна.

Білий Яків Іванович, доктор технічних наук, професор кафедри технології кераміки та скла, ДВНЗ Український державний хіміко-технологічний університет, Україна.

Голеус Віктор Іванович, доктор технічних наук, професор, проректор з науково-педагогічної роботи, завідувач кафедрою хімічної технології кераміки та скла, ДВНЗ Український державний хіміко-технологічний університет, Україна.

Павлова Катерина Вікторівна, аспірант кафедри хімічної технології кераміки та скла, ДВНЗ Український державний хіміко-технологічний університет, Україна.

Кисличная Раїса Іванівна, кандидат технічних наук, науковий співробітник кафедри хімічної технології кераміки та скла, ДВНЗ Український державний хіміко-технологічний університет, Україна.

Belyj Yakov, Ukrainian State University of Chemical Technology, Ukraine.

Holeus Viktor, Ukrainian State University of Chemical Technology, Ukraine.

Pavlova Kateryna, Ukrainian State University of Chemical Technology, Ukraine, e-mail: Proboschka@i.ua.

Kislichnaya Raisa, Ukrainian State University of Chemical Technology, Ukraine

УДК 656.025.2

Доля В. К.,
Іванов І. Є.

ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗПОДІЛУ ТРАНСПОРТНОЇ РУХЛИВОСТІ НАСЕЛЕННЯ МІСТ МІЖ ІНДИВІДУАЛЬНИМ І СУСПІЛЬНИМ ТРАНСПОРТОМ

В даній статті розглядаються питання щодо розподілу транспортної рухливості населення міст між індивідуальним і суспільним транспортом. В результаті досліджень було згруповано основні фактори впливу на транспортну рухливість, за даними зарубіжних та вітчизняних досліджень й отриманих під час проведення анкетування мешканців міст. Це дасть змогу визначення параметрів транспортної системи міст.

Ключові слова: рухливість, населення, пасажирський транспорт, анкета, опитування, фактор, функція

1. Вступ

Одна з основних проблем організації роботи міського пасажирського транспорту (МПТ) полягає в адекватному розрахунку або прогнозуванні розподілу трудових пересувань між індивідуальним і суспільним

транспортом. Тому існує потреба в детальному вивченні питання розподілу транспортної рухливості між індивідуальним і суспільним транспортом, враховуючи параметри функціонування вулично-дорожньої мережі та населеності міст.