

УДК 666.293.522

*В.І. Голєус^а, Ан.А. Салєй^б***СКЛОФРИТА І СПОСІБ ФОРМУВАННЯ ЕЛЕКТРОІЗОЛЯЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ НА СТАЛЕВИХ ПІДКЛАДКАХ ПЛІВКОВИХ НАГРІВАЧІВ**^а ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна,^б Дніпропетровський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України, м. Дніпро, Україна

Плівкові електричні нагрівачі (ПЕН) на плоских сталевих підкладках є перспективними для застосування у виробництві нагрівальних приладів. Основою для виготовлення ПЕН'ів є жаростійка сталь, на поверхню якої наносять жаростійке електроізоляційне покриття. Ці покриття є склокристалічними і наносять їх переважно трафаретним друком. У порівнянні з трафаретним друком більш продуктивним є електрофоретичний спосіб нанесення покриттів. В даній роботі для одержання склокристалічних покриттів обрано скло в оксидній системі $MgO-CaO-B_2O_3-SiO_2$. Подано опис речовинного складу та спосіб приготування суспензії для електрофоретичного осадження покриттів. За результатами виконаних експериментів встановлено основні технологічні параметри формування електрофоретичних покриттів із заданою товщиною. З використанням розрахункових даних про властивості обраного скла обґрунтовано найбільш раціональний температурно-часовий режим обпалювання покриттів, який сприяє їх кристалізації та обумовлює одержання жаростійких покриттів з електроізоляційними властивостями, достатніми для сталевих підкладок ПЕН'ів.

Ключові слова: плівкові електричні нагрівачі, склокристалічні покриття, електроізоляція, електрофорез, склофрита, напруженість електричного поля, густина електричного струму, кристалізація.

DOI: 10.32434/0321-4095-2024-154-3-46-52

Вступ

Плівкові електричні нагрівачі (ПЕН) на плоских сталевих підкладках є перспективними для застосування у виробництві нагрівальних приладів та іншої побутової техніки [1,2].

Основою для виготовлення ПЕН'ів є жаростійка сталь (наприклад, марок AISI430, 12X17, 40X13), на поверхню якої наносять жаростійке електроізоляційне покриття товщиною не менше 150 мкм. Діелектричні властивості покриття оцінюються значенням пробивної напруги, яка повинна бути не менше 2500 В. Для ПЕН'ів з температурою експлуатації до 600°C, окрім достатньої електричної міцності, електроізоляційні покриття повинні також характеризуватись високою жаростійкістю (температура розм'якшення

повинна бути не менше 850°C). Вказане може бути досягнуто за рахунок використання склокристалічних покриттів [2,3].

Ці покриття на поверхню плоских сталевих підкладок ПЕН'ів наносять, як правило, методом трафаретного друку з використанням паст на органічній зв'язці, основним компонентом якої є порошок скла в оксидній системі $MeO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ [4-6].

Одержання склокристалічних покриттів передбачає наступну послідовність технологічних операцій: варка скла, одержання склофрити «мокрою» грануляцією розплаву скла, сушіння фрити, подрібнення фрити в планетарному млині, виготовлення діелектричної пасти змішуванням порошку скла з органічною зв'язкою, нанесення

© В.І. Голєус, Ан.А. Салєй, 2024



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

V.I. Goleus, An.A. Salei

покриттів методом трафаретного друку, сушіння та обпалювання покриттів [7,8].

Вказана технологія, в основному, забезпечує виготовлення діелектричних покриттів з необхідними якісними показниками. Проте вона має також і певні недоліки, до яких в першу чергу необхідно віднести доволі низьку продуктивність нанесення покриттів методом трафаретного друку, а також неможливість нанесення покриттів вказаним методом на вироби неплоскої форми.

В порівнянні з трафаретним друком більш продуктивним є електрофоретичний спосіб нанесення покриттів, за допомогою якого можна одержати бездефектні діелектричні покриття заданої товщини та з достатньо високою адгезією до металу. Спосіб базується на спрямованому переміщенні у дисперсійній рідині негативно заряджених твердих частинок скла. Таке переміщення стає можливим при створенні постійного електричного поля між двома електродами, одним з яких в якості анода є сталевий виріб [9,10].

У зв'язку з цим метою даної роботи є дослідження та розробка технологічних параметрів формування електрофоретичним способом склокристалічних електроізоляційних покриттів на сталі та встановлення найбільш раціонального температурно-часового режиму їх обпалювання.

Методика експерименту

Для одержання електроізоляційних склокристалічних покриттів обрано скло в оксидній системі $MgO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ [6] з наступним вмістом компонентів, мас. %: SiO_2 38,0; B_2O_3 8,8; ZrO_2 0,4; Al_2O_3 3,6; CaO 31,0; MgO 17,4; Fe_2O_3 0,3; CoO 0,4.

Для приготування шихти дослідного скла використовували наступні сировинні матеріали: кварцовий пісок, борну кислоту, крейду, доломіт, оксид кобальту, цирконовий концентрат.

Варіння скла здійснювали в шамотних тиглях в лабораторній печі з карбідо-кремнієвими нагрівачами при температурі 1320–1350°C упродовж 45–50 хв. Склофриту отримували шляхом виливання готового розплаву скла на воду.

Кристалізаційну здатність порошку скла оцінювали методом диференційно-термічного аналізу (ДТА), а кристалофазовий склад продукту його кристалізації – методом рентгенофазового аналізу (РФА). Фізико-хімічні властивості дослідного скла в залежності від його хімічного складу та температури визначали за стандартними розрахунковими методиками [7,8].

Подрібнення склофриту здійснювалось у два етапи. Спочатку фриту з вихідним розміром гранул [–1] мм (тобто прохід через сито № 1)

порціями у кількості по 20–30 г подрібнювали сухим помелом в планетарному млині САНД-1 та просіювали крізь сито № 006. Потім окремі порції порошку скла об'єднували та завантажували з додаванням гідрофобізуючої рідини ГКЖ-94М у порцеляновий барабан валкового млина для подальшого помелу та гомогенізації протягом 14 годин. Кількість доданої ГКЖ-94М становила 0,32 мл на 100 масових частин скла. Кінцевий розмір часток скла в отриманому таким чином порошку оцінювали його питомою поверхнею, яка дорівнювала 2800 cm^2/g та відповідає середньому діаметру часток $\approx 7,5$ мкм.

Суспензію для одержання електрофоретичних покриттів готували змішуванням порошку скла з пропанолом-2 протягом 13 годин у порцеляновому барабані валкового млина, концентрація твердої фази у вказаній суспензії становила 310 г/л. При проведенні експериментів з одержання електрофоретичних покриттів рН суспензії змінювали додаванням до неї 40%-го водного розчину NaOH.

В одержаній таким чином суспензії тверді частки скла мали від'ємний електричний заряд і під дією електричного поля рухались в напрямку до позитивно зарядженого електрода та утворювали на його поверхні щільний осад рівномірної товщини. Формування електрофоретичних покриттів здійснювали протягом 60 секунд.

Товщину покриття (Н) визначали в залежності від маси (m) осаду, що припадає на одиницю площі поверхні зразка, та густини скла (d) за наступною формулою: $H=m/d$.

Результати та їх обговорення

В роботі експериментальним шляхом досліджували залежність товщини електрофоретичних покриттів від основних технологічних параметрів їх нанесення: прикладеної на електроди електричної напруги (U), відстані між електродами (L), напруженості електричного поля ($E=U/L$), густини електричного струму ($iS=I/S$), величини площі поверхні сталевих зразків (S), на який наносяться покриття, а також рН суспензії, з якої здійснювали їх електричне осадження.

Результати цих досліджень з загальним обсягом $N=60$ об'єднані в експериментальну вибірку, яку покладено в основу статистичного аналізу залежності значень Н від вказаних технологічних параметрів [11]. Числові характеристики вказаної вибірки надано в табл. 1.

Аналіз парної кореляції між дослідними змінними показав, що на величину маси електрофоретичного осаду і, відповідно, товщину покриттів найбільш суттєво впливають значення

Таблиця 1
Числові характеристики експериментальної вибірки

Позначення змінних	Інтервал значень змінних, $U_{\min}-U_{\max}$	Вибіркове середнє значення, \bar{y}	Середньо-квадратичне відхилення, S_y
H, мкм	12–530	188	148
pH	7,8–11,5	10,5	0,9
S, см ²	20,3–30,5	24,6	4,0
E, В/мм	2,8–23,3	9,8	4,7
U, В	100–500	257	106
L, мм	15–35	28	8
iS, mA/см ²	0,34–2,64	1,34	0,62

електричної напруги, напруженості електричного поля та густини електричного струму. Графіки, які наведені на рис. 1–3, показують, що електрофоретичне осадження частинок скла на поверхню сталі починається при подаванні на електроди електричної напруги понад 100 В, яка забезпечує утворення напруженості електричного поля більше 3 В/см та густини електричного струму більше 0,5 mA/см². Графіки показують також, що збільшення значень U, iS та E сприяє, відповідно, і збільшенню товщини покриттів. Необхідно при цьому зазначити, що покриття товщиною 200–300 мкм, яке є достатнім для електроізоляції сталевих підкладок ПЕН'ів, може бути досягнуто при значеннях U, iS та E відповідно 150–350 В, 1,4–1,7 mA/см² та 10–14 В/мм.

Враховуючи те, що процес утворення електрофоретичних покриттів залежить від декількох факторів, то в роботі з використанням експериментальної вибірки методом множинної кореляції була розроблена математична модель, яка описує залежність товщини покриттів від значень таких технологічних факторів як U, L, S та pH. При розробці вказаної моделі у вигляді рівняння регресії враховували вплив як окремих факторів так і ефектів їх взаємодії. Значення коефіцієнтів регресії оцінювали методом найменших квадратів [11]. Після перевірки значимості коефіцієнтів регресії за t-критерієм Студента та вилучення з рівняння регресії незначимих коефіцієнтів кінцевий вид його є таким:

$$H = k_0 + k_1 \cdot L + k_2 \cdot U \cdot L + k_3 \cdot U \cdot S + k_4 \cdot U \cdot \text{pH},$$

де k_0, k_1, k_2, k_3, k_4 – коефіцієнти регресії, значення яких надано в табл. 2.

Порівняння розрахункових значень товщини покриттів з їх експериментальними значеннями (рис. 4), а також дисперсії відносно середньо-

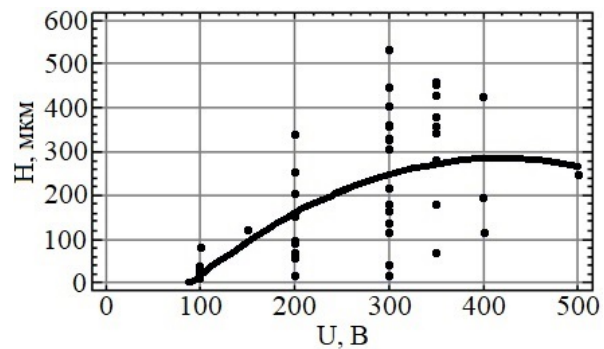


Рис. 1. Залежність товщини електрофоретичного покриття від електричної напруги

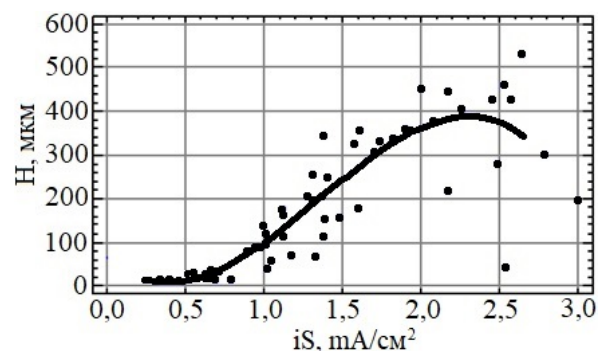


Рис. 2. Залежність товщини електрофоретичного покриття від густини електричного струму

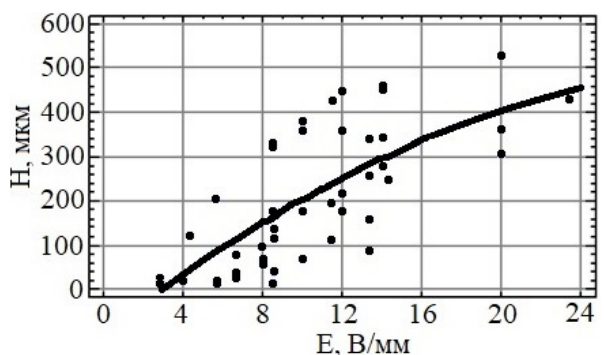


Рис. 3. Залежність товщини електрофоретичного покриття від напруженості електричного поля

Таблиця 2
Значення коефіцієнтів регресії (k_i) та їх середньоквадратичні відхилення (S_k)

Позначення		k_i	S_k
змінної	коефіцієнтів		
–	k_0	–236,374	42,4361
L	k_1	4696,44	1489,01
U·L	k_2	–50,0409	5,17537
U·S	k_3	–266,843	50,2585
U·pH	k_4	0,31175	0,01686

го значення товщини покриття ($S_H^2 = 21828$) із залишковою дисперсією ($S_{зал}^2 = 1848$), дають підставу вважати, що розроблене рівняння регресії є адекватним і дозволяє розраховувати товщину електрофоретичних покриттів в залежності від значень U , L , S та pH з точністю, яка оцінюється середньоквадратичним відхиленням $S_H = \pm 43$ мкм.

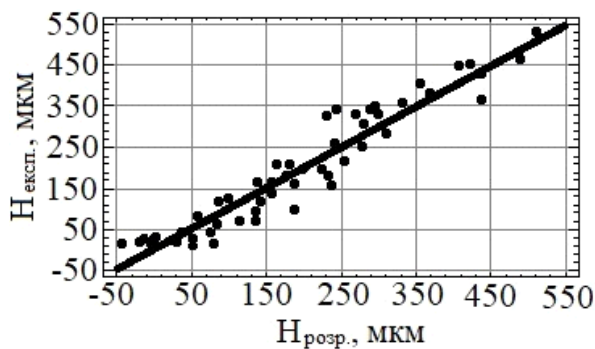


Рис. 4. Кореляція між розрахунковими ($H_{\text{розн.}}$) та експериментальними значеннями товщини покриттів ($H_{\text{експ.}}$)

З використанням розробленої математичної моделі в роботі були побудовані графіки залежності товщини електрофоретичних покриттів від площі сталевго зразка (S), електричної напруги, яка подається на електроди (U) та pH суспензії (рис. 5). Вказані залежності в поєднанні з даними рис. 1–3 є основою до визначення найбільш раціонального технологічного режиму формування електрофоретичних покриттів заданої товщини. Наприклад, для одержання скловидних покриттів товщиною 200–300 мкм на поверхні площею

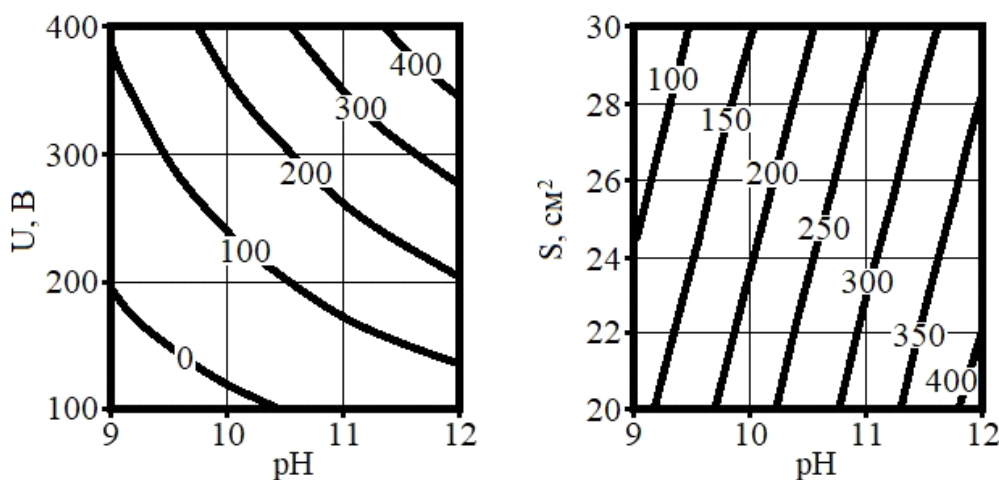


Рис. 5. Залежність товщини електрофоретичних покриттів: а) від pH суспензії та величини електричної напруги при $S=30$ см² і $L=30$ мм; б) від pH суспензії та площі сталевго зразка при $U=300$ В і $L=30$ мм ($E=10$ В/мм)

≈ 30 см² необхідно щоб значення дослідних техноло-гічних факторів знаходились в наступних межах: $U=250\text{--}350$ В, $E=10\text{--}14$ В/мм, $L=25\text{--}35$ мм, pH 10,5–11,5.

Необхідні експлуатаційні властивості склокристалічних покриттів досягаються в процесі їх обпалювання і залежать від хімічного складу та властивостей базового скла.

Відповідно до даних роботи [7] при обпалюванні склокристалічних покриттів з підвищенням температури в них відбуваються послідовно наступні процеси: спікання часток скла при температурі вищій за t_g , утворення розплаву скла та його розтікання по поверхні сталевго підкладу, кристалізація розплаву скла при максимальній температурі обпалювання та утворення склокристалічного покриття при його охолодженні.

Температурно-часовий режим обпалювання склокристалічного покриття можна обґрунтувати з урахуванням властивостей дослідного скла, як основи до одержання електроізоляційних покриттів.

Дослідженнями кристалізаційної здатності порошку скла методом ДТА (рис. 6) встановлено, що при температурі екзотермічного ефекту 860°C відбувається інтенсивна його кристалізація, яка починається при температурі 800°C. За даними РФА при вказаній температурі як основна кристалічна фаза утворюється діопсид $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ (рис. 7а). При цьому необхідно звернути увагу на наявність на термограмі скла ендотермічного ефекту при $\approx 700^\circ C$, який відповідає температурі склування, а також слабкого екзотермічного ефекту при температурі $\approx 740^\circ C$, який ймовірно може бути обумовлений процесами як кристалізації так і спікання порошку скла. Як свідчать дані рис. 7б,

переважаючою складовою продукту термооброблення скла при температурі $\approx 750^\circ\text{C}$ є скловидна фаза при наявності незначної кількості кристалічного діопсиду.

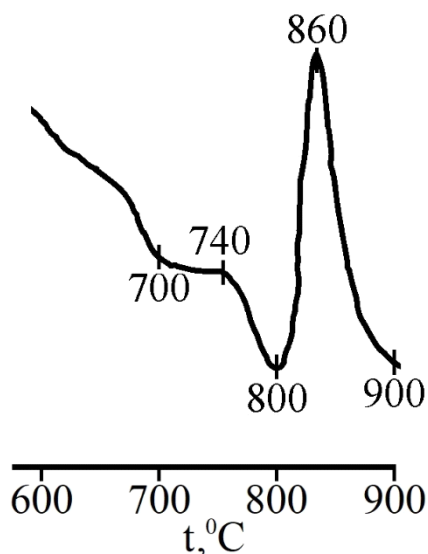


Рис. 6. ДТА дослідного скла [7]

Результати досліджень кристалізаційної здатності та фізико-хімічних властивостей базового скла (табл. 3) дають підставу вважати що спікання покриття, як початковий процес його формування, відбувається в температурному інтервалі $700\text{--}800^\circ\text{C}$. Значення поверхневого натягу розплаву скла при вказаній температурі знаходиться в межах, які сприяють інтенсивному спіканню покриття.

З даних табл. 3 також видно, що в'язкість базового скла при температурі початку його кристалізації (800°C) дорівнює $10^{7,9}$ П. Вказане значення є значно більшим ніж те, яке може бути достатнім для утворення текучого розплаву

($10^3\text{--}10^{5,5}$ П) та формування на його основі бездефектного скловидного покриття. Зазначене дає підставу вважати, що для одержання на основі дослідного скла суцільного та з достатньо високою електричною міцністю склокристалічного покриття необхідно на першій стадії його формування в температурному інтервалі $700\text{--}800^\circ\text{C}$ створити умови, які б забезпечували мінімально можливу його поруватість. Тобто процес повного спікання покриття бажано було б завершити до температури початку інтенсивної кристалізації скла (800°C). Максимальна температура обпалювання покриття, при якій відбувається його кристалізація та завершальна стадія його формування, повинна бути не нижче $860\text{--}870^\circ\text{C}$.

Враховуючи зазначене, формування склокристалічних покриттів рекомендується проводити за двох стадійним температуро-часовим режимом, який передбачає на першій стадії швидке нагрівання покриття впродовж $7\text{--}10$ хв до температури 740°C , а на наступній стадії, тривалість якої $30\text{--}35$ хв, здійснювати нагрівання покриття до 870°C зі швидкістю $\approx 4^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Склокристалічне покриття, одержане за таким режимом обпалювання, характеризується достатньо високими електроізоляційними властивостями та має значення ТКЛР ($93,4 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$) менше, ніж ТКЛР жаростійкої сталі ($122 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$). Вказане сприяє утворенню в покриттях після їх обпалювання необхідних стискаючих термічних напруг.

Висновки

В роботі для одержання склокристалічних покриттів обрано скло в оксидній системі $\text{MgO}\text{--}\text{CaO}\text{--}\text{V}_2\text{O}_5\text{--}\text{SiO}_2$. Подано опис речовинного складу та спосіб приготування суспензії для електрофоретичного осадження покриттів.

За результатами виконаних експериментів

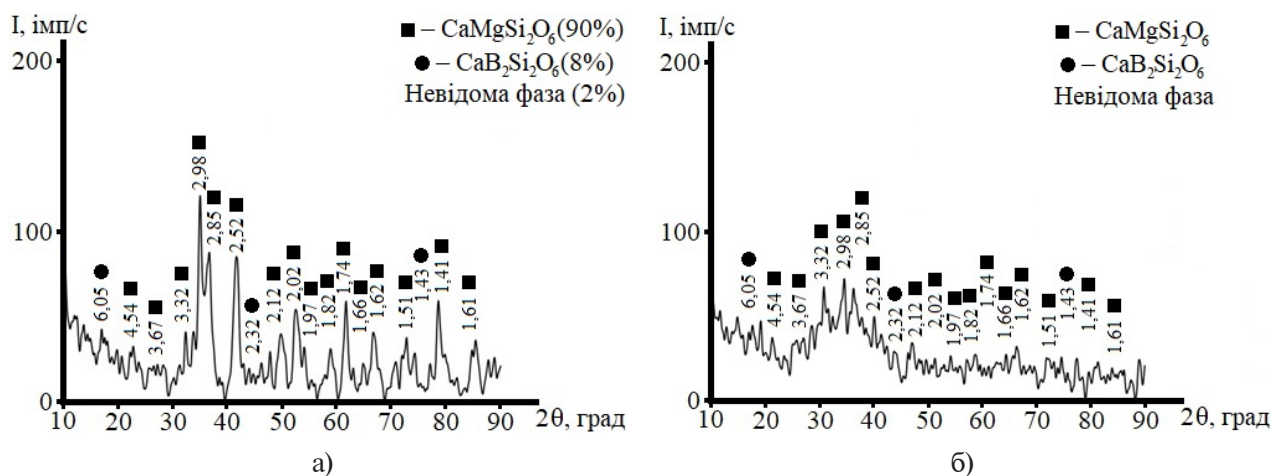


Рис. 7. Рентгенограми продуктів термічного оброблення дослідного скла при температурах 850°C (а) і 750°C (б)

Таблиця 3

Властивості базового скла

Властивість	Значення
Густина скла (d), г/см ³	2,892
Температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) в температурному інтервалі 20–400 ⁰ С, $\alpha \cdot 10^7$, К ⁻¹	80
В'язкість (η) розплаву скла при температурі варки, П	10 ^{1,29}
В'язкість (η) скла при температурі спікання (750 ⁰ С), П	10 ^{10,2}
В'язкість (η) скла при температурі початку його кристалізації (800 ⁰ С), П	10 ^{7,9}
В'язкість (η) скла при кінцевій температурі обпалювання покриттів (870 ⁰ С), П	10 ^{5,6}
Температура склування (t_g), ⁰ С	698
Питомий об'ємний електроопір (ρ) при 300 ⁰ С, Ом·см	10 ^{12,4}
Поверхневий натяг (σ) розплаву скла в температурному інтервалі обпалювання покриттів (700–870 ⁰ С), дин/см	458–470

встановлено основні технологічні параметри формування електрофоретичних покриттів із заданою товщиною. З використанням розрахункових даних про властивості обраного скла обґрунтовано найбільш раціональний температурно-часовий режим обпалювання покриттів, який сприяє їх кристалізації та обумовлює одержання жаростійких покриттів з електроізоляційними властивостями достатніми для сталевих підкладок ПЕН'ів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Структура* и механізм електропровідності резистивних композицій для толстоленочных металлокерамических нагревательных элементов / Тельников Е.Я., Чернышин А.Г., Недбайло А.Н., Хмара И.А. // *Кераміка: наука і життя*. – 2019. – № 2(43). – С.14-18.
2. *Тельников Е.Я.* Толстоленочные нагревательные элементы и области их применения. – Київ: Інженерний центр «Сушка» ІТТФ АН України, - 2020. Режим доступу: <https://shev.kyivcity.gov.ua/files/2020/2/28/Telnikov.pdf>.
3. *Тельников Е.Я., Недбайло О.М., Чернышин О.Г.* Технологічні особливості товстоплівкових електронагрівальних елементів // *Кераміка: наука і життя*. – 2020. – № 1(46). – С.13-17.
4. *Development of new compositions of ceramic masses in SrO–Al₂O₃–SiO₂ system* / Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Zakharov A.V., Chefranov E.V., Lisachuk L.N. // *Funct. Mater.* – 2017. – Vol.24. – No. 1. – P.162-167.
5. *Hordieiev Yu.S., Amelina A.A.* Glass formation and properties of glasses in the system SrO–B₂O₃–SiO₂–xAl₂O₃ (x=0; 10 mol.%) // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2021. – No. 5. – P.43-49.
6. *Пат. 29864 А* Україна, МПК С 03 С 8/02 (2006.01), С 03 С 3/12 (2006.01) Склофрита для електроізоляційних покриттів та композиція для електроізоляційних склокерамічних покриттів на її основі / Голєус В.І., Білий О.Я., Носенко О.В., Білий Я.І., Сопільняк О.М., Жирнов Л.І., Гарасюк А.Д. (Україна); – № 97094537; Заявл. 09.09.97; Опубл. 15.11.00, Бюл. № 6. – 5 с.
7. *Голєус В.І., Салей Ан.А.* Властивості борно-силікатного скла та покриттів на його основі: монографія. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2023. – 139 с.
8. *Голєус В.І.* Основи хімічних технологій скла, скло-виробів та скло покриттів – Дніпропетровськ: Літограф, 2016. – 192 с.
9. *Технология эмали и защитных покрытий: учеб. пособие* / Брагина Л.Л., Зубехин А.П., Белый Я.И. и др. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2003. – 484 с.
10. *Вахула Я.І., Москаль Б.З.* Електрофоретичне осадження колоїдних силікатних розчинів // *Вісн. Нац. ун-ту «Львівська політехніка»*. – 2008. – С.290-292.
11. *Голєус В.І., Карасик О.В.* Математичне моделювання та оптимізація об'єктів хімічних технологій тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів: навч. посібн. – Дніпропетровськ: Літограф, 2016. – 160 с.

Надійшла до редакції 12.03.2024

GLASS FRIT AND METHOD OF FORMING ELECTRICAL INSULATING COATINGS ON STEEL SUBSTRATES OF FILM HEATERS

V.I. Goleus ^{a, *}, An.A. Salei ^b

^a Ukrainian State University of Chemistry and Technology, Dnipro, Ukraine

^b Dnipropetrovsk Scientific Research Forensic Center of the Ministry of Internal Affairs of Ukraine, Dnipro, Ukraine

* e-mail: holvik22@gmail.com

Electric film heaters (EFHs) applied on flat steel substrates show promising potential in the production of heating devices. The basis for manufacturing EHF is heat-resistant steel, the surface of which is coated with a heat-resistant electrical insulation coating. These coatings are glass crystalline and are applied mainly by screen printing. Compared to screen printing, the electrophoretic method of coating is more productive. In this work, glass in the MgO–CaO–B₂O₃–SiO₂ oxide system was chosen for obtaining glass crystalline coatings. The paper provides a description of the material composition and the method used to prepare a suspension for epy electrophoretic deposition of coating. The main technological parameters for forming electrophoretic coatings with a specific thickness are determined based on experimental results. Utilizing calculated data on the properties of the selected glass, the study substantiates the most rational temperature and time regime for coating firing. These conditions promote crystallization and result in the production of heat-resistant coatings with sufficient electrical insulating properties for steel substrates of EFHs.

Keywords: film electric heater; glass crystalline coating; electrical insulation; electrophoresis; glass frit; electric field strength; electric current density; crystallization.

REFERENCES

1. Tel'nikov EYa, Chernyshin AG, Nedbajlo AN, Hmara I.A. Struktura i mekhanizm elektroprovodnosti rezistivnykh kompozitsii dlya tolstopenochnykh metallokeramicheskikh nagrevatel'nykh elementov [Structure and mechanism of electrical conductivity of resistive compositions for thick-film metal-ceramic heating elements]. *Keramika: nauka i zhittya*. 2019; 2(43): 14-18. (in Russian). doi:26909/csl.2.2019.4.
2. Tel'nikov EYa. *Tolstoplenochnye nagrevatel'nye elementy i oblasti ikh primeneniya* [Thick film heating elements and their uses]. Internet Inzhenernyi tsentr «Sushka» ITTF AN Ukrayiny. 2020. (in Russian).
3. Tel'nikov EYa, Nedbajlo OM, Chernishin OG. Tehnologichni osoblyvosti tovstoplevnykh elektronagrival'nykh elementiv [Technological features of thick film electric heating elements]. *Keramika: nauka i zhittya*. 2020; 1(46): 13-17. (in Ukrainian). doi: 10.26909/csl.1.2020.2.
4. Lisachuk GV, Kryvobok RV, Zakharov AV, Chefranov EV, Lisachuk LN. Development of new compositions of ceramic masses in SrO–Al₂O₃–SiO₂ system. *Funct Mater*. 2017; 24(1): 162-167. doi: 10.15407/fm24.01.162
5. Hordieiev YuS, Amelina AA. Glass formation and properties of glasses in the system SrO–B₂O₃–SiO₂–xAl₂O₃ (x=0; 10 mol.%). *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021; (5): 43-49. doi: 10.32434/0321-4095-2021-138-5-43-49.
6. Goleus VI, Bilyi OYa, Nosenko OV, Bilyi YaI, Sopil'nyak OM, Zhirnov LI, et al., inventors. *Sklofryta dlya elektroizolyatsiinykh pokryttiv ta kompozytsiya dlya elektroizolyatsiinykh sklokeramichnykh pokryttiv na yiyi osnovi* [Glass frit for electrical insulating coatings and composition for electrical insulating glass-ceramic coatings on its basis]. Ukraine patent 29864 A. 2000 Nov 15. (in Ukrainian).
7. Goleus VI, Salei AnA. *Vlastyvosti borno-sylikatnogo skla ta pokryttiv na yogo osnovi* [Properties of boron silicate glass and coatings on its basis]. Dnipro: UDKhTU; 2023. 139 p. (in Ukrainian).
8. Goleus V.I. *Osnovy khimichnykh tekhnologii skla, sklovyrobiv ta sklopokryttiv* [Fundamentals of glass, glass products and glass coatings chemical technology]. Dnipropetrovsk: Litograf; 2016. 192 p. (in Ukrainian).
9. Bragina LL, Zubehin AP, Belyj YaI. *Tehnologiya emali i zashhitnykh pokrytii* [Enamelling and protective coating technology]. Kharkiv: NTU «KhPI»; 2003. 484 p. (in Russian).
10. Vahula YaI, Moskal' BZ. Elektroforetichne osadzhennya koloidnykh sylikatnykh rozchyniv [Electrophoretic precipitation of colloidal silicate solutions]. *Visnyk Natsionalnogo Universytetu «L'vivs'ka Politekhnikha»*. 2008: 290-292. (in Russian).
11. Goleus VI, Karasik OV. *Matematychni modelyuvannya ta optymizatsiya ob'ektiv khimichnykh tekhnologii tugoplavkykh nemetalevykh ta sylikatnykh materialiv* [Mathematical modeling and optimization of chemical technology facilities for refractory non-metallic and silicate materials]. Dnipropetrovsk: Litograf; 2016. 160 p. (in Ukrainian).