

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

**Хохлов Максим Андрійович**

*УДК 666.293.522*

**АНТИКОРОЗІЙНІ ТА ДЕКОРАТИВНІ СКЛОЕМАЛІ ДЛЯ СТАЛЕВИХ ВИРОБІВ ЗІ  
ЗНИЖЕНОЮ ТЕМПЕРАТУРОЮ ВИПАЛУ**

05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Дніпропетровськ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі хімічної технології кераміки та скла ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Міністерство освіти і науки України.

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент  
**Рижова Ольга Петрівна,**  
Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», проректор з науково-педагогічної роботи

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор  
**Брагіна Людмила Лазарівна,**  
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей

кандидат технічних наук, доцент  
**Племянніков Микола Миколайович**  
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», доцент кафедри хімічної технології кераміки та скла

Захист відбудеться « 7 » квітня 2016 р. о 14.30 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.02 при Державному вищому навчальному закладі «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8.

Автореферат розіслано «    » \_\_\_\_\_ 2016 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 08.078.02  
к.т.н., доцент

Н.П. Макарченко



## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** В умовах ринкової економіки, процесів євроінтеграції, які відбуваються в Україні, та зміни шляхів імпортно- експортного руху товарів на світовому ринку, емальовані вироби повинні бути конкурентноспроможними з точки зору естетики і собівартості. Вітчизняними та європейськими науковцями та підприємствами активно проводяться роботи з розробки нових типів емалей зі зниженою температурою випалу. В емальовальній галузі промисловості одним із найбільш енерговитратних, окрім варки емалей, є етап випалу емалевих покриттів. На сучасних вітчизняних підприємствах температура випалу емальованих виробів становить 840–850°C. Зниження її на 30–50°C сприятиме економічним заощадженням.

Міжнародними стандартами з екологічного менеджменту ISO 14000 визначено пріоритет екологічних цілей. Тому емальовальне виробництво повинно бути екологічно безпечним, а вироби мати антикорозійну стійкість при їх довготривалому використанні. На підприємствах України, ближнього зарубіжжя та Європи застосовуються в основному емалі, що містять фтористі сполуки, які є шкідливими для здоров'я людей та навколишнього середовища.

У зв'язку із зазначеним, тема дисертаційної роботи є актуальною, оскільки спрямована на одержання декоративних склоемалевих покриттів зі зниженою температурою випалу, які забезпечать високий антикорозійний захист сталевих виробів та будуть екологічно безпечними.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалася відповідно до планів науково-дослідних робіт кафедри хімічної технології кераміки та скла Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України, за державними бюджетними темами: №03142190/03 «Наукові основи технології нових скломатеріалів та склопокриттів антикорозійного та електротехнічного призначення» (Д.Р. №0114U002486), №03/150499 «Удосконалення енергоощадних та ресурсозберігаючих технологій у виробництві скловиробів, склоемалей та керамічних матеріалів» (Д.Р. №0115U001766) та госпдоговірною темою №02/15-03/150924 «Розробка складу білої покривної емалі для сталевих емальованих виробів» (Д.Р. №0115U004393).

**Мета та задачі дослідження.** Метою роботи є встановлення залежностей оптико-колірних характеристик емалевих покриттів від складу склооснови та розробка малофтористих і безфтористих яскравозабарвлених та білих антикорозійних емалевих покриттів зі зниженою температурою випалу для виробів господарсько-побутового призначення.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

– встановити закономірності впливу показника інтенсивності глушіння безпігментної емалевої основи (коефіцієнта дифузного відбиття) та колірних характеристик керамічного пігменту на оптико-колірні характеристики забарвлених емалевих покриттів;

- вивчити процеси, які відбуваються при випалюванні безфтористих склопокриттів із червоним та жовтим пігментами, у зрівнянні з відомими виробничими фтористими емаллями;
- виявити залежності оптико-колірних властивостей емалевих покриттів, забарвлених червоним та жовтим пігментами від співвідношення компонентів базової натрійборосилікатної системи в безфтористій емалі;
- вивчити вплив модифікуючого додатку  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на властивості безфтористого скла, яке містить різне співвідношення компонентів натрієборосилікатної системи, а також на властивості покриттів на їх основі, забарвлених пігментним методом;
- встановити оптимальне співвідношення основних компонентів натрієборосилікатної системи та компонентів  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$  в склооснові для отримання яскравозабарвлених емалевих покриттів, які не містять фтор;
- дослідити сумісну дію невеликої кількості модифікуючих додатків  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{MnO}_2$  на фізико-хімічні властивості та структуру безфтористих емалей, процеси формування склошару, температуру випалу емалевих покриттів і їх оптико-колірні характеристики;
- вивчити вплив невеликої кількості модифікуючих додатків  $\text{Li}_2\text{O}$  та  $\text{BaO}$ , а також підвищеного вмісту  $\text{K}_2\text{O}$  на властивості малофтористої титанової емалі;
- встановити вплив на глушіння титанових емалей «ефекту малих додатків» (до 1,0 мас.%)  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  та  $\text{MoO}_3$ ;
- розробити склади безфтористих і малофтористих яскравозабарвлених та білих емалевих покриттів із визначеними характеристиками, зниженою температурою випалу та провести їх випробування у виробничих умовах.

*Об'єкт дослідження* – технологічні процеси отримання склоемалей для сталевих виробів.

*Предмет дослідження* – хімічні склади та фізико-хімічні закономірності зміни властивостей емалевих покриттів зі зниженою температурою випалу.

**Методи дослідження.** Структурний та фазовий склад дослідного скла та емалей вивчено за допомогою сучасних методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазового (РФА) на установці ДРОН-3 з використанням рентгенівської трубки з мідним антикатодом, диференційно-термічного (ДТА) на дериватографі Q-1500Д та електронномікроскопічні дослідження поверхні сколу скла, які проводилися за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-106І. Властивості скла визначено на кварцовому дилатометрі ДКВ-5, оптико-колірні характеристики склопокриттів вивчено за допомогою оптичних та колориметричних приладів (блискомір ФБ-2 та компаратор кольору КЦ-3). Закономірності зміни оптико-колірних показників емалей визначено із застосуванням математичних методів планування експерименту.

**Наукова новизна одержаних результатів:**

1. Термодинамічними розрахунками теоретично обґрунтовано та експериментально доведено, що зміна характеристики кольору – колірною тону емалевих покриттів при використанні пігменту червоний кадмій, пов'язана з різним ступенем окиснення його складових. CdS – жовта частина пігменту окиснюється більш активно і при більш низькій температурі, ніж CdSe – червона частина пігменту, в результаті їх співвідношення змінюється. При цьому емалеві покриття забарвлюються в колір, домінуюча довжина хвилі якого зсувається в довгохвильову область спектра, з переходом в область пурпурних кольорів за графіком МКО.

2. Встановлено, що введення в скло, що не містить фтору, модифікуючого додатку  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у невеликій кількості активно впливає на його ліквідаційну структуру: призводить до укрупнення, злиття ліквідаційних крапель. При цьому КДВ покриттів без пігменту збільшується в 1,5–2,0 рази в залежності від складу скла, змінюється колірний тон покриттів із червоним селенокадмієвим пігментом, який із пурпурної області графіка МКО зміщується в область червоного кольору.

3. Встановлено, що сумісне введення до складу безфтористої склооснови модифікуючих додатків  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{MnO}_2$  у невеликій кількості, сприяє фізичному і хімічному знебарвленню фрити та збільшує розтічність, що дозволяє отримати покриття яскравого червоного кольору з високою чистотою та блиском.

4. Виявлено ефективну дію на оптико-колірні характеристики титановмісних покриттів певних компонентів:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , та  $\text{MoO}_3$ . Ці компоненти в якості «малих додатків» (до 1,5 мол.%) не змінюють основну молекулярну формулу скла, проте при отриманні на його основі в тонкому шарі емалевих покриттів надають їм нової якості.

5. Результатами диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів встановлено, що чим довший інтервал розм'якшення ( $100\text{--}110^\circ\text{C}$ ) титанової емалі і вище температура кристалізації анатазу ( $600^\circ\text{C}$ ), тим вміст анатазної форми діоксиду титану в емалевому покритті після випалу більший. Для подовження інтервалу розм'якшення визначено раціональну кількість  $\text{K}_2\text{O}$  у складі білих титанових емалей.

**Практичне значення одержаних результатів:** розроблено безфтористі яскравозабарвлені та білі малофтористі емалеві склопокриття для сталевих виробів господарсько-побутового призначення зі зниженою на  $30\text{--}50^\circ\text{C}$  температурою випалу, в порівнянні з виробничими аналогами. Вони пройшли промислове випробування в умовах ТОВ «Новомосковський посуд» та запропоновані до впровадження у виробництво сталевих емалевих посуду.

Результати дисертаційної роботи впроваджено до навчального процесу ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» при підготовці спеціалістів і магістрів за фахом 7(8).05130154 «Хімічні технології тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів».

**Особистий внесок здобувача** полягає в:

– аналізі та систематизації даних патентної та науково-технічної літератури за тематикою дисертаційної роботи;

- безпосередній участі в постановці мети і завдань, які вирішувалися в роботі;
- виборі об'єкта і предмета досліджень, методик експерименту та його проведенні;
- визначенні комплексу фізико-хімічних властивостей емалевих фрит та покриттів;
- математичній обробці експериментальних даних, їх аналізі та інтерпретації;
- формулюванні основних висновків і їх обговоренні на конференціях, підготовці публікацій;
- проведенні виробничих випробувань розроблених складів емалей.

Внесок співавторів спільних публікацій полягає в науковому керівництві, участі в експериментальних дослідженнях, обговоренні отриманих результатів, підготовці публікацій та доповідей за результатами досліджень.

**Апробація результатів дисертації.** Результати роботи доповідались на IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 4–6 квітня 2012 р.); IV Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 24–26 квітня 2013 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» (Дніпропетровськ, 8–9 жовтня 2013 р.); V Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 9–11 квітня 2014 р.); V Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 27–29 квітня 2015 р.); XXV Міжнародній науково-практичній конференції «Економіка та сучасні технології» (Чернівці, 29–30 вересня 2015 р.).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 11 праць, у тому числі п'ять статей у фахових виданнях ДАК України, три з яких в збірках, що входять до міжнародних наукометричних баз даних, шість тез доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях, подано заявку на винахід.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів основного тексту, в тому числі 9 висновків та 4 додатки. Повний обсяг дисертації складає 168 сторінок, 54 ілюстрації, 32 таблиці, 152 найменування використаних літературних джерел.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету досліджень та шляхи її досягнення, викладено наукову новизну та практичну значимість отриманих результатів.

У першому розділі проаналізовано патентну і технічну літературу, що стосується питань розробки, використання безфтористих і фтористих кольорових та білих покривних емалей для сталевих виробів господарсько-побутового призначення.

Визначено, що більшість складів як кольорових так і білих емалей в натрієборосилікатній системі зосереджено в певній області, яка обмежена:  $\text{SiO}_2$  – 40,0–70,0 мас.%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 10,0–30,0 мас.%,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 15,0–30,0 мас.%. Однак, деякі безфтористі склади білих емалей виходять за рамки цього обмеження в область із підвищеним вмістом  $\text{Na}_2\text{O}$  та  $\text{B}_2\text{O}_3$  і зменшеним  $\text{SiO}_2$ . Таким чином досягається легкоплавкість емалей при відсутності фтору. Отже, область системи з підвищеним вмістом  $\text{SiO}_2$ , як потенційна для отримання безфтористих склоемалей, є мало вивченою. З точки зору використання цих емалей для покриттів, що контактують із харчовими продуктами і повинні відповідати вимогам стандартів з хімічної стійкості, саме ця область є найбільш перспективною.

В емальовальній галузі промисловості прийнято кольорові покриття називати темнозабарвлені, світлозабарвлені (пастельні тони) та яскравозабарвлені. Така класифікація базується на візуальному сприйнятті емальованих поверхонь. Якщо поєднати візуальне сприйняття та колориметричні характеристики досліджуваних емалевих покриттів, то можна зробити наступні висновки: світлота колірному тону залежить від ступеня «розбавлення» кольору білим, чорним або сірим. Взнявши за основу те, що білі поверхні мають коефіцієнт відбиття понад 60%, а чорні – менше 10%, можна перенести приблизні межі і на світлоту кольорових поверхонь, тобто при значенні світлоти понад 60% покриття можна називати світлозабарвленими; від 10 до 20% – темнозабарвленими; в межах 20–60% – яскравозабарвленими. Останні також повинні характеризуватися чистотою кольору понад 30%; при менших значеннях чистоти покриття будуть світло- або темнозабарвленими.

Як для кольорових, так і для білих емалевих покриттів, особливе значення має процес глушіння емалі під час випалу. Основним глушником у сучасних емалях є діоксид титану у формі анатазу або рутилу. Для білих титанових склопокриттів найбільш бажаною є кристалізація титану у формі анатазу, що надає покриттю більш блакитного відтінку. Це можливо досягти шляхом варіювання основних і допоміжних компонентів у складі емалей та пониження температури випалу емалевих покриттів. Також велике значення має динаміка зміни в'язкості емалевого розплаву під час випалу. Якщо в'язкість при підвищенні температури під час випалу буде змінюватися повільніше, процес переходу анатазу в рутил буде протікати з меншою швидкістю.

З технічної літератури встановлено, що введення до основного складу скла малих додатків певних компонентів є значущим засобом впливу на його структуру і властивості, одним зі способів управління процесом кристалізації склопокриттів.

Основним напрямом створення легкоплавкої білої титанової емалі без фтору, або з незначним його вмістом, є коригування складу фтористих емалей,



що використовуються на даний момент в емальовальній галузі промисловості, зі збереженням або покращенням технологічних властивостей емалевих фрит, а також оптичних та експлуатаційних показників покриттів.

У **другому розділі** наведено характеристику застосованих сировинних матеріалів, умови варіння і виробітку скла, методики дослідження фізико-хімічних властивостей та структури емалей, технологічні особливості приготування емалевих шлікерів і дослідних зразків.

Електронномікроскопічні дослідження поверхні сколу скла здійснено за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-106І.

Мікроснімки поверхні розплавленого емалевого шару в момент нагрівання знято за допомогою стереоскопічного мікроскопа МБС-10.

Комплексний термічний аналіз емалевих фрит та керамічних пігментів здійснено на дериватографі Q-1500D.

Рентгенофазовий аналіз порошків емалевих фрит та покриттів здійснено на дифрактометрі ДРОН-3 в  $\text{CuK}\alpha$  випромінюванні.

Спектроколориметричні дослідження емалевих покриттів виконано на компараторі кольору КЦ-3 з використанням графіка Міжнародної комісії з освітлення, а також блискомірі ФБ-2.

У роботі використано симплекс-решітчастий, симплекс-центроїдний та лінійний методи планування експерименту.

У **третьому розділі** на основі проведеного аналізу патентної та технічної літератури, в якості вихідної безфтористої склооснови для яскравозабарвлених емалевих покриттів обрано склад, який розміщується в найбільш «заселеній» складами емалей області натрієборосилікатної системи, причому сума основних компонентів  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  складає 83 мол.%. У відповідності з планом Шеффе 4-го порядку з інтервалом 2 мол.% у вихідній склооснові змінювався вміст основних компонентів, мол.%:  $\text{Na}_2\text{O}$  – 16–24,  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 11–19,  $\text{SiO}_2$  – 48–56. Вміст решти компонентів:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – залишався на постійному рівні – 17 мол.%. Для порівняння якості та оптико-колірних характеристик покриттів паралельно здійснено дослідження також із виробничими фритами ЕСП-210 та 210н. На їх основі одержують яскравозабарвлені покриття у виробничих умовах.

Виявлено, що за оптико-колірними характеристиками найкращі покриття як жовтого, так і червоного кольору, розташовані в дослідній області натрієборосилікатної системи при вмісті в склоосновах  $\text{SiO}_2$  – від 50 до 48 мол.% та концентрації  $\text{B}_2\text{O}_3$  від 13 до 19 мол.% і  $\text{Na}_2\text{O}$  від 16 до 22 мол.%. Але водостійкість цих емалей відповідає 3-му гідролітичному класу, що для виробів господарсько-побутового призначення є небажаним, навіть за умови використання яскравозабарвлених покриттів для зовнішнього нанесення. В той же час, склоемалі, які вміщують  $\text{SiO}_2$  понад 50 мол.%, характеризуються високою хімічною стійкістю (1-й гідролітичний клас), але значна кількість червоних покриттів на їх основі має бордово-вишневий колір ( $\lambda \geq 700$  нм), що відповідає спектральній області пурпурних кольорів. Цей факт свідчить, що під час випалу емалевих покриттів склад червоного пігменту змінюється.

За робочою гіпотезою зміна забарвлення червоного пігменту при випалюванні емалевих покриттів пов'язана з різною окиснюваністю сульфїду і селенїду кадмію, що входять до складу твердих розчинів  $\text{CdS}\cdot\text{nCdSe}$ . На основі проведених термодинамічних розрахунків при нагріванні на повітрі  $\text{CdS}\cdot\text{nCdSe}$  в першу чергу буде окиснюватися  $\text{CdS}$ .

Помітний приріст ваги наважок обох пігментів (жовтого і червоного) при дериватографічному аналізі (рис. 1 (1)) добре підтверджує висловлене припущення. При цьому встановлено наступне:

– жовтий  $\text{CdS}$  – відбувається активне окиснення до  $\text{CdSO}_4$  в інтервалі температур 440–675°C, приріст ваги проби склав при цьому 7%;

– червоний  $\text{CdS}\cdot\text{nCdSe}$  –  $\text{CdS}$  окиснюється до  $\text{CdSO}_4$  в інтервалі температур 520–720°C, а далі до 800°C відбувається перехід  $\text{CdSe}$  в  $\text{CdSeO}_3$ , загальний приріст ваги склав 9%.

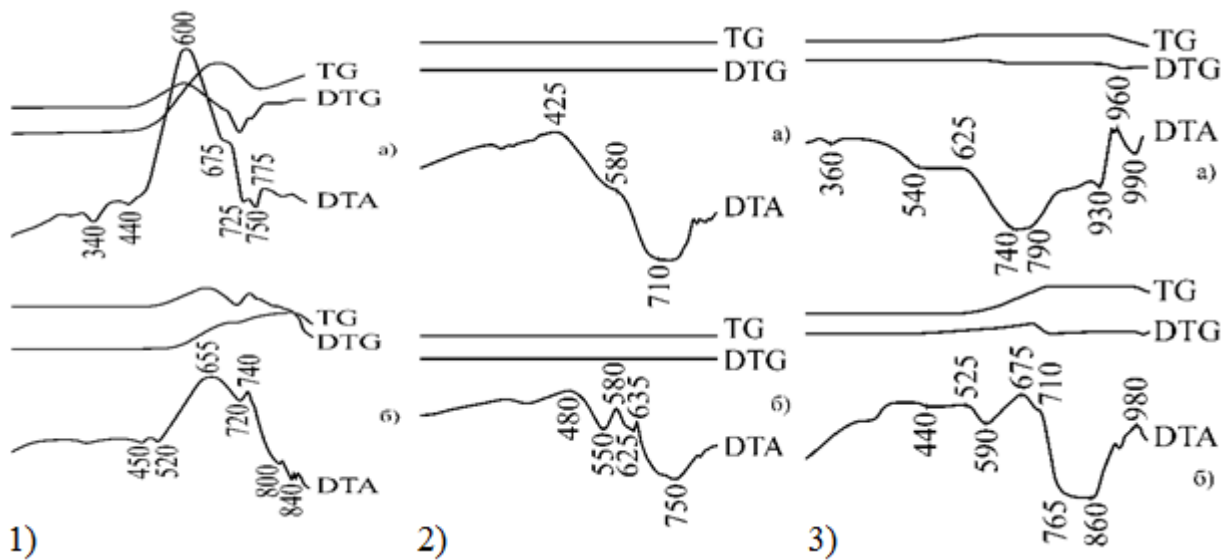


Рис. 1 – 1) – Термограми пігментів:  $\text{CdS}$  – жовтий (а) і  $\text{CdS}\cdot\text{nCdSe}$  – червоний (б); 2) – Термограми порошків фрит: емалі 210+210н (а) і безфтористої емалі №7 (б); 3) – Термограми порошків фрит із добавкою 6 мас.%  $\text{CdS}\cdot\text{nCdSe}$ : емалі 210+210н (а) і безфтористої емалі №7 (б)

На кольорові характеристики жовтого пігменту таке окиснення мало впливає, так як він містить в своєму складі тільки  $\text{CdS}$ . В червоному пігменті в процесі випалу інтенсивність його жовтої складової буде зменшуватися, що призведе до появи більш інтенсивного червоного забарвлення (аж до бордового).

На кривій TG фторвмісної виробничої фрити з пігментом (рис. 1 (3), а) практично не фіксується приріст ваги проби. А колірний тон емалевого покриття на її основі відповідає  $\lambda$  самого пігменту – 618 нм.

В той же час, на кривій TG дослідної безфтористої фрити №7 при випалюванні спільно з червоним пігментом (рис. 1 (3), б) зафіксовано помітне зростання ваги, а колір одержаного покриття має бордовий відтінок ( $\lambda$  більше 700 нм).

Таким чином, в безфтористих емалях на відміну від виробничих фтористих, повне розплавлення фрити під час випалу покриттів відбувається при вищих температурах, вони володіють меншою розтічністю, в них можуть виділятися тугоплавкі фази. Всі ці фактори негативно позначаються на процесах формування безфтористих покриттів, забарвлених пігментом. Доцільним є одержання таких безфтористих склоемалей, які б відтворювали колірний тон самого пігменту, або були наближені до нього.

Традиційним шляхом підвищення легкоплавкості емалей є збільшення у їх складі лужних оксидів. В наших дослідженнях з цією метою використано оксиди заліза та марганцю, які раніше не вводилися до складу склооснов для пігментного методу забарвлення, оскільки вони є активними хромофорами для скла.

Було виконано порівняльний аналіз властивостей безфтористого скла і покриттів, у яких змінюється вміст компонентів базової натрієвоборосилікатної системи (серія I), наданої раніше, та того ж скла, яке містить в незначній кількості  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,4 мол.%), введених за рахунок  $\text{SiO}_2$  (серія II).

Оксид заліза в складах емалей несуттєво збільшив ТКЛР: I серія –  $(82-100) \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ ; II серія –  $(85-108) \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$  та погіршив показник водостійкості: I серія –  $(0,02-0,53)$  см $^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ; II серія –  $(0,04-0,68)$  см $^3 \cdot \text{г}^{-1}$ . При цьому температура початку розм'якшення та розтічність дослідного скла практично не змінилися.

Що стосується оптико-колірних характеристик, то тут відбулися суттєві якісні зміни. В 1,5–2 рази збільшився коефіцієнт дифузного відбиття покриттів без пігменту: розбіг значень I серії 24–52%; другої – 52–62%. Причому, в покриттях, які не містять оксид заліза, КДВ практично лінійно зростає при збільшенні в них вмісту  $\text{V}_2\text{O}_5$  (рис. 2, а). Конфігурація ізоліній КДВ концентраційного трикутника скла II серії свідчить про складний характер залежності цього показника (рис. 2, б).

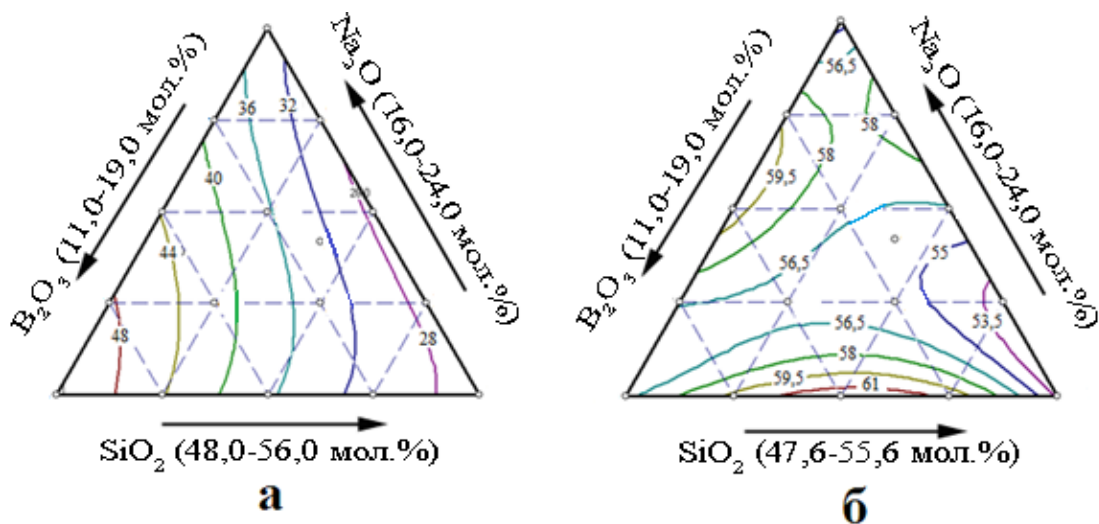


Рис. 2 – Залежність коефіцієнта дифузного відбиття покриттів (%) від складу склооснови: а – серія I; б – серія II (з  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Відносно червоних емалей колірний тон, який для значної частини покриттів на основі скла першої серії з вмістом  $\text{SiO}_2$  50–56 мол.% знаходиться в області пурпурних кольорів графіка МКО (рис. 3, а), для покриттів II серії він змістився в спектральну частину червоного кольору (рис. 3, б). Вірогідно, однією з причин цього є оптичне змішування пурпурного кольору, який надає покриттю селено-кадмієвий пігмент і зеленувато-жовтого кольору фрити, що містить залізо. Відомо, що пурпурні кольори виникають при змішуванні хвиль червоної та фіолетової ділянок спектра видимого світла, а додатковим кольором до фіолетового є жовтий колір. Тому, при адитивному змішуванні цих кольорів, вони знебарвлюються і проявляється червоний колір покриття.

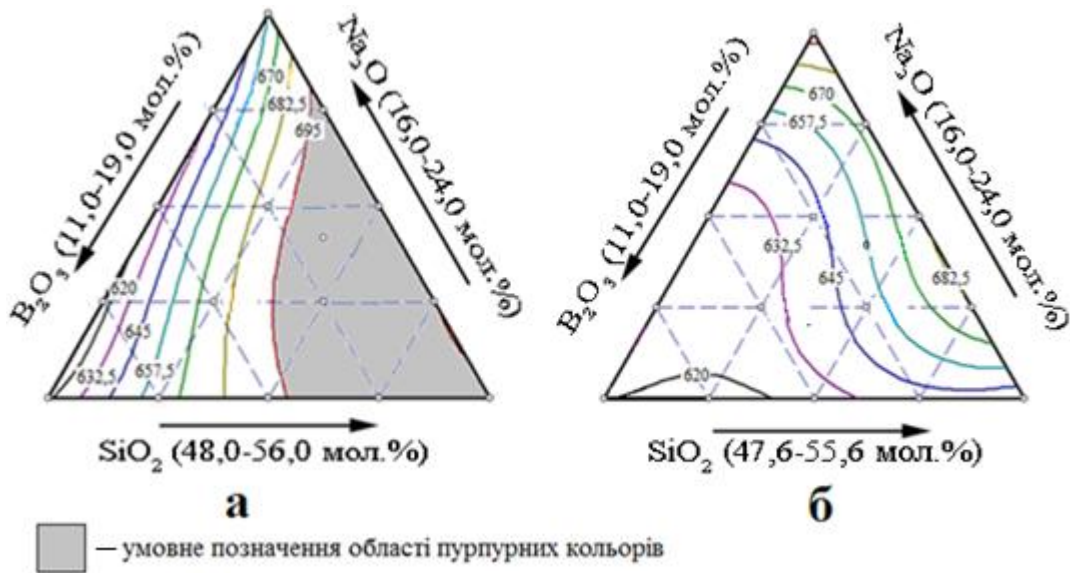


Рис. 3 – Залежність колірного тону червоних покриттів (нм) від складу склооснови: а – серія I; б – серія II (з  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Колірний тон жовтих покриттів, при додаванні добавки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , змінився несуттєво: 581–586 нм – серія I, 583–586 нм – серія II.

В області складів, які обмежені вмістом  $\text{Na}_2\text{O}$  від 16 до 22 мол.%,  $\text{V}_2\text{O}_5$  – від 13 до 19 мол.%, а  $\text{SiO}_2$  – від 50 до 56 мол.% збільшилась світлота дослідних покриттів. Зокрема, червоних: I серія – 12–18%, II серія – 18–26%; жовтих: I серія – 41–53%, II серія – 50–59%. Ця якісна зміна світлоти як жовтих, так і червоних покриттів в указаній області складів пояснюється збільшенням показника КДВ склооснов без пігментів.

Для пояснення виявлених фактів на прикладі скла 10, досліджено зміну мікроструктури при введенні до його складу оксиду заліза. Результати засвідчили наявність в первинному склі ліквідаційної структури крапельного вигляду. Введення додатку оксиду заліза призвело до укрупнення, злиття крапель.

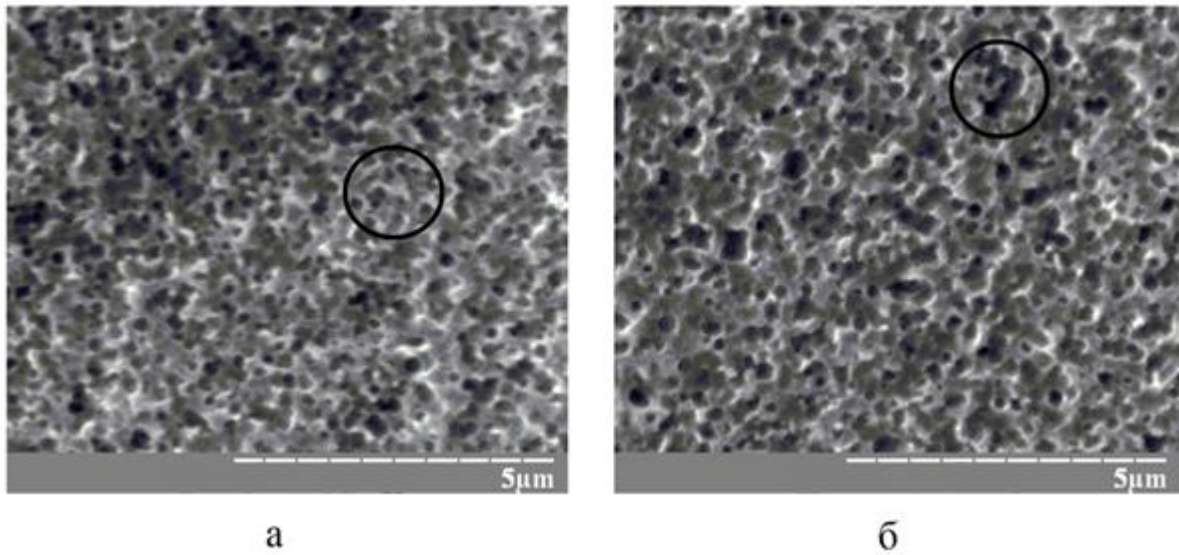


Рис. 4 – Мікроструктура дослідного скла: а – склад №10; б – склад №10 з 0,4 мол.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Такі зміни у мікроструктурі скла проявляються в стрімкому зростанні інтенсивності глушіння покриттів (збільшення коефіцієнта дифузного відбиття) оскільки їх випал є фактично додатковою термообробкою ліквуючого скла. На рентгенівській установці ДРОН-3 отримано дифрактограми покриттів, випалених при температурі  $820^\circ\text{C}$  протягом 4 хвилин. Емаль №10 характеризується аморфним гало (рис. 5, а), а емаль, яка містить  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , має на дифрактограмі досить виражені піки, які відносяться до  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (рис. 5, б).

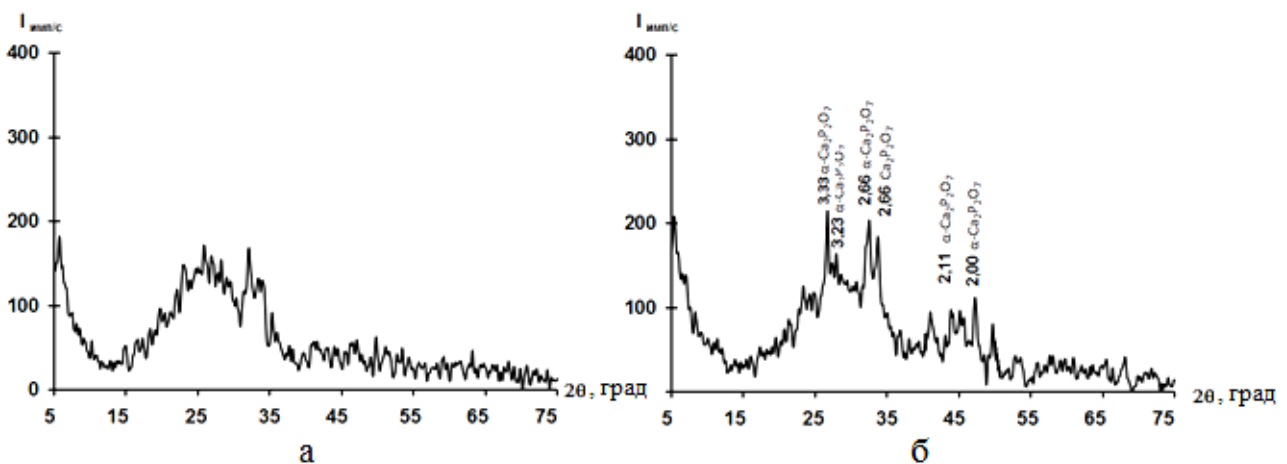


Рис. 5 – Рентгенофазовий аналіз дослідних покриттів: а – склад №10; б – склад №10 з 0,4 мол.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Таким чином, введення до складу емалей модифікуючого додатку  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у кількості 0,4 мол.% замість  $\text{SiO}_2$ , дозволило одержаних в лабораторних умовах червоні та жовті покриття із стабільними кольорними характеристиками, для яких раціональною температурою випалу є  $820^\circ\text{C}$ , однак при випалі у виробничих конвеєрних печах дослідні червоні покриття набули бордового кольору.

Тому подальше вдосконалення безфтористої емалі відбувалось у двох напрямках: варіювання співвідношення решти компонентів ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$ ) дослідних емалей та введення до основного складу модифікуючого додатку  $\text{MnO}_2$ , який, як і оксид заліза, зменшує в'язкість емалевого розплаву та сприяє збільшенню легкоплавкості емалей.

На основі розробленого складу емалі №16 був досліджений вплив компонентів  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$  на властивості безфтористих емалевих склофрит та колірні характеристики покриттів. При цьому не змінювалось оптимальне співвідношення основних компонентів натрієборосилікатної системи ( $\text{Na}_2\text{O} - 19,3$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3 - 12,4$ ;  $\text{SiO}_2 - 50,9$  мол.%), яке було встановлено в попередніх дослідженнях, а також вміст  $\text{K}_2\text{O} - 2,1$  мол.% та  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,4$  мол.%. Для побудови експерименту використано симплекс-центроїдний план 4-го порядку. Вміст дослідних компонентів  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$  загальною сумою 14,5 мол.% змінювався від 2,0 до 8,5 мол.% із інтервалом 3,25 мол.%.

В результаті вивчення впливу на властивості емалі №16 вказаних оксидів визначено наступне. Найбільш аномальну поведінку виявив  $\text{P}_2\text{O}_5$  в межах від 3,63 до 8,5 мол.% в складах емалей. При цьому погіршилися абсолютно всі дослідні властивості порівняно зі складом №16, наприклад: водостійкість зменшилася з 2 до 4 гідролітичного класу, розтічність понизилася з 29 до 17 мм, ТПР підвищилася з 580 до 615°C. Збільшення вмісту  $\text{TiO}_2$  до 8,5 мол.% позитивно впливає на розтічність дослідних фрит (41 мм). Область кращих складів обмежена наступним співвідношенням компонентів, мол.%:  $\text{TiO}_2 - 5,25-8,5$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5 - 2,0-3,63$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2,0-5,25$ ;  $\text{CaO} - 2,0-5,25$ .

Для знаходження оптимального складу в виявленій області на основі отриманих математичних моделей «склад-властивості» було поєднано два відомих методи: найменших квадратів та лінійного програмування. При цьому задано бажані значення комплексу властивостей: розтічність, водостійкість фрит, КДВ, КДЗВ, колірний тон, світлота покриттів.

В результаті здійсненого пошуку одержано склоемаль №32, яка характеризується наступними властивостями: розтічність – 32 мм, водостійкість (витрати 0,01н HCl) –  $0,06 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ; покриття без пігменту: КДВ – 54%, з червоним пігментом №1024:  $\lambda - 620 \text{ нм}$ , L – 19%, КДЗВ – 59%. Розроблена безфториста емаль для яскравозабарвлених покриттів пройшла виробничі випробування на ТОВ «Новомосковський посуд» та рекомендована для впровадження у виробництво емалевого посуду.

Відомо, що функцію плавнів в силікатному склі можуть виконувати оксиди заліза та марганцю, які є низьковартісними та легкодоступними матеріалами. На прикладі одного з безфтористих складів емалей, з вмістом  $\text{SiO}_2$  понад 50 мол.%, вивчено вплив співвідношення модифікуючих додатків  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{MnO}_2$  у загальній кількості 0,4 мол.% на властивості фрит та покриттів забарвлених червоним пігментом. Спільна присутність вказаних оксидів повинна сприяти фізичному та хімічному знебарвленню фрити, що має важливе значення для одержання яскравозабарвлених склопокриттів із високою чистотою кольору.

При поетапному заміщенні  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на  $\text{MnO}_2$  спостерігається збільшення розтічності фрит з 29,0 до 34,0 мм, КДВ емалей, які не вміщують пігмент, підвищується на 10–12%, колірний тон зміщується в короткохвильову частину червоного спектру від 660 до 640 нм, при цьому збільшилися чистота кольору та світлота на 5–6%, а також блиск дослідних покриттів з 63 до 84%.

Таким чином, було розроблено безфтористі яскравозабарвлені емалеві покриття, отримані шляхом введення до складу склооснови модифікуючих додатків  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{MnO}_2$  у незначних концентраціях, які випалюються при температурі 800–830°C. З огляду на той факт, що на сучасних підприємствах виробництва посуду температура випалу емальованих виробів становить 840–850°C, використання розроблених емалей сприятиме значним економічним заощадженням. Також ці емалі можна використовувати в промислових умовах із низькотемпературним короткотривалим режимом випалу для велико-габаритних виробів газової апаратури.

**Четвертий розділ** присвячено одержанню білих титанових емалевих покриттів зі зниженою температурою випалу – 800–830°C, хімічною стійкістю, яка б відповідала ГОСТ 24788-2001, та заданими оптико-колірними показниками: білизою, яка оцінюється коефіцієнтом дифузного відбиття (КДВ) –  $\geq 75\%$  та ступенем жовтизни (G) –  $\leq 6\%$ , коефіцієнтом дзеркального відбиття (КДЗВ) –  $\geq 60\%$ .

Показника КДВ недостатньо для характеристики відтінків білого кольору. Практичний досвід наукових досліджень білих титанових покриттів свідчить, що підвищення КДВ емалей понад 80% веде до одержання покриттів з явно вираженим жовтим відтінком. У зв'язку з цим, крім КДВ, який визначається на компараторі кольору КЦ-3 при джерелі світла «А», визначено координати кольору (X, Y, Z) при джерелі світла «С» та розраховано ступінь жовтизни (G, %) склошару за формулою

$$G = [(1,28X - 1,06Z) / Y] \cdot 100,$$

де X, Y, Z – координати кольору зразка в системі МКО.

За цією формулою, чим вище G, тим жовтіший відтінок має покриття, при  $G \sim 0$  емаль має ахроматичний колір (білий, сірий), а при  $G < 0$  – блакитний відтінок.

Для створення легкоплавкої білої титанової емалі, в якості вихідної використано виробничу титанову фриту ЕСП-117, яка вміщує 5,36 мас.% фтору. Отриманий нами її малофтористий аналог (склад МФ-1) містить в 2,3 рази менше фтору, який було заміщено на  $\text{P}_2\text{O}_5$ . За науковими даними цей компонент сприяє кристалізації титанових емалей.

Відповідно до поставленого завдання – підвищити легкоплавкість фрити без втрати її хімічної стійкості, на основі літературних даних вибрано оксиди  $\text{Li}_2\text{O}$  і  $\text{BaO}$ , які активно зменшують в'язкість силікатного скла. У вихідну склоемаль МФ-1 обрані оксиди введено одночасно понад 100 мас.% у невеликій кількості – 1,25 мас.%, із інтервалом 0,25 мас.% в якості модифікуючих додатків.

Сумісне введення до складу емалі МФ-1  $\text{Li}_2\text{O}$  і  $\text{BaO}$  не погіршило показник вилугуваності – отримані емалі відповідають першому гідролітичному класу водостійкості (ГОСТ 10134.1-82). Особливо ці добавки вплинули на розтічність більшості дослідних емалей (рис. 6). Цей показник збільшується до досягнення співвідношення  $\text{Li}_2\text{O}/\text{BaO} = 2 : 3$ . Найкращу розтічність – 43 мм, має емаль МФ-4 з вмістом 0,5 мас.%  $\text{Li}_2\text{O}$  та 0,75 мас.%  $\text{BaO}$ .

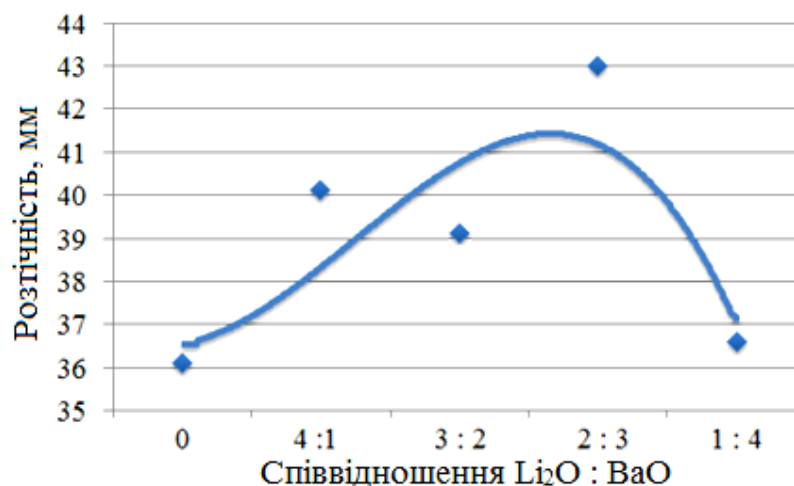


Рис. 6 – Залежність розтічності (мм) від співвідношення  $\text{Li}_2\text{O}$  і  $\text{BaO}$

Таким чином, присутність в малофтористих емалях тріади лужних компонентів  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ , а також лужно-земельних  $\text{MgO}-\text{BaO}$  забезпечила суттєве збільшення розтічності дослідних емалей, стабільно високі показники водостійкості, а також покращення оптичних характеристик покриттів. За результатами досліджень виділено склооснову МФ-4, яка має наступні оптико-колірні показники покриттів в різних режимах випалу:

– лабораторний: КВД – 78%; КДЗВ – 75%; ступінь жовтизни (G) – 4,57%;

– виробничі умови ТОВ «Новомосковський посуд» піч №8: КВД – 76%; КДЗВ – 67%; G – 5,45%;

– піч «Декор»: КВД – 73%; КДЗВ – 62%; G – 1,24%.

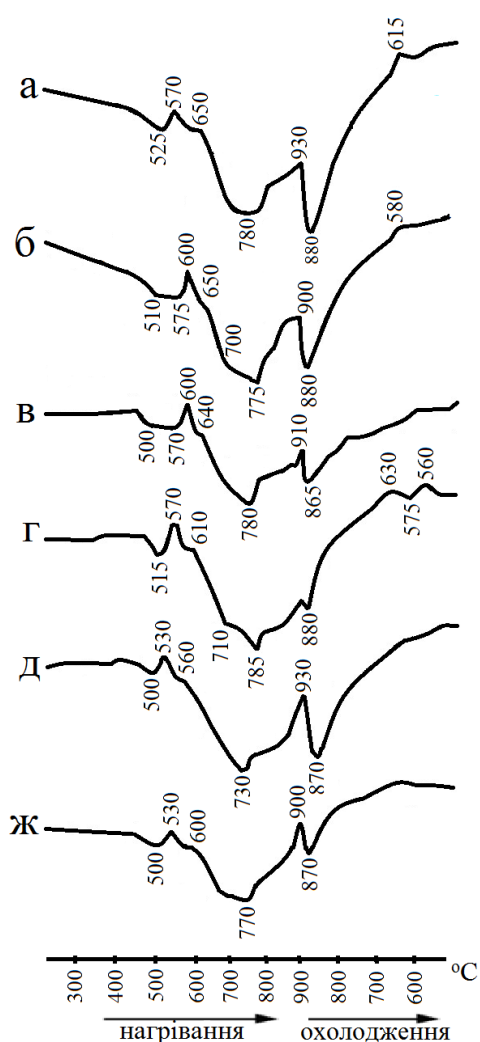
Відомо, що відтінок білого кольору титанової емалі залежить від двох факторів: співвідношення анатазу (блакитний колір) і рутилу (жовтий колір) в покритті та розміру їх кристалів, які виділяються та зростають під час випалу емалей. Таким чином, динаміка зміни в'язкості емалевого розплаву під час випалу має велике значення для описаних вище процесів. Якщо в'язкість при підвищенні температури під час випалу буде змінюватись повільніше, процес переходу анатазу в рутил буде протікати з меншою швидкістю. Одним із компонентів, який позитивно впливає на цю характеристику, є оксид калію. Тому, понад 100 мас.% склоемалі МФ-4, введено додатково до 4 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$  з інтервалом 1 мас.% і проаналізовано його вплив на оптичні характеристики титанових покриттів.

Введення додатку  $\text{K}_2\text{O}$  до 2 мас.% в емаль МФ-4 знижує розтічність з 43,0 до 31,0 мм; подальше збільшення вмісту цього оксиду до 4 мас.% призводить до зростання розтічності – 49,0 мм.



Позитивним впливом оксиду калію на оптичні характеристики дослідних емалевих покриттів є суттєве збільшення глушіння покриттів: КДВ збільшився до 87%. В той же час, зростання концентрації оксиду калію в складі емалі МФ-4 призвело до збільшення показника жовтизни при всіх видах випалу (G складає в середньому 10%). Найбільш якісним є покриття на основі склоемалі МФ-8 (3 мас.%  $K_2O$  понад 100 мас.% складу МФ-4). Воно характеризується щільною білою поверхнею, відмінною заглушеністю (КДВ – 87%) та задовільним показником жовтизни при всіх режимах випалу (G – 4–5%).

Основу розділу також складає вивчення впливу так званого «ефекту малих додатків» деяких речовин на кристалізаційну здатність титановмісного скла. Для процесу виділення кристалів анатазу з прозорої титанової емалі під час її випалу мають велике значення речовини, які ініціюють процес зародження центрів кристалізації.



а – ЕСП-117; б – «FERRO»;  
в – МФ-8; г – МФ-12;  
д – МФ-16; ж – МФ-20

Рис. 7 – Диференційно-термічний аналіз титанових емалей

В роботі вивчено вплив на властивості титанових емалей оксидів ( $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $MoO_3$ ), які вводилися в невеликій кількості (до 1 мас.%) понад 100 мас.% до складу малофтористої емалі МФ-4. Розтічність фрит при додаванні цих компонентів знизилася в середньому на 10 мм, а водостійкість залишилась незмінною.

Додаток  $ZnO$  істотно не вплинув на оптико-колірні характеристики покриттів.  $MoO_3$  збільшив показник блиску на 15–20%, але за візуальним сприйняттям всі покриття набули сіро-блакитного відтінку, а показник ступеня жовтизни має від'ємне значення та складає в середньому  $G = -14\%$ . З усіх перевірених компонентів найбільш перспективним як за візуальним оцінюванням, так і за комплексом оптико-колірних показників емалей є додаток  $ZrO_2$  в кількості 0,50 мас.%; властивості покриттів при всіх видах випалу: КДВ – 69–76%, КДзВ – 57–68%, G – 2–5%.

Для з'ясування характеру кристалізації в титанових емалях ЕСП-117, титанової емалі 2018 фірми «FERRO» та дослідних малофтористих проведено диференційно-термічний аналіз фрит (рис. 7) та рентгенофазовий аналіз покриттів (рис. 8). Для аналізу використано емалі МФ-8 (3 мас.%  $K_2O$ ), МФ-12 (0,75 мас.%  $ZrO_2$ ), МФ-16 (0,75 мас.%  $ZnO$ ) та МФ-20 (0,75 мас.%  $MoO_3$ ). Фіксування кривих ДТА проведено при підвищенні температури до  $900^\circ C$  та подальшому охолодженні до  $500^\circ C$ . На всіх термограмах

спостерігаються екзоєфекти в інтервалі температур 530–600°C, з якими можна зв'язати виділення кристалів  $\text{TiO}_2$  у формі анатазу, який в процесі подальшого підвищення температури розчиняється у розплаві емалі, про що свідчать загострені форми піків ендоефектів у районі температур 730–780°C. Крім того зафіксовано при пониженні температури виражені ендоефекти (900–930°C), які свідчать про інтенсивну кристалізацію під час охолодження емалевого розплаву.

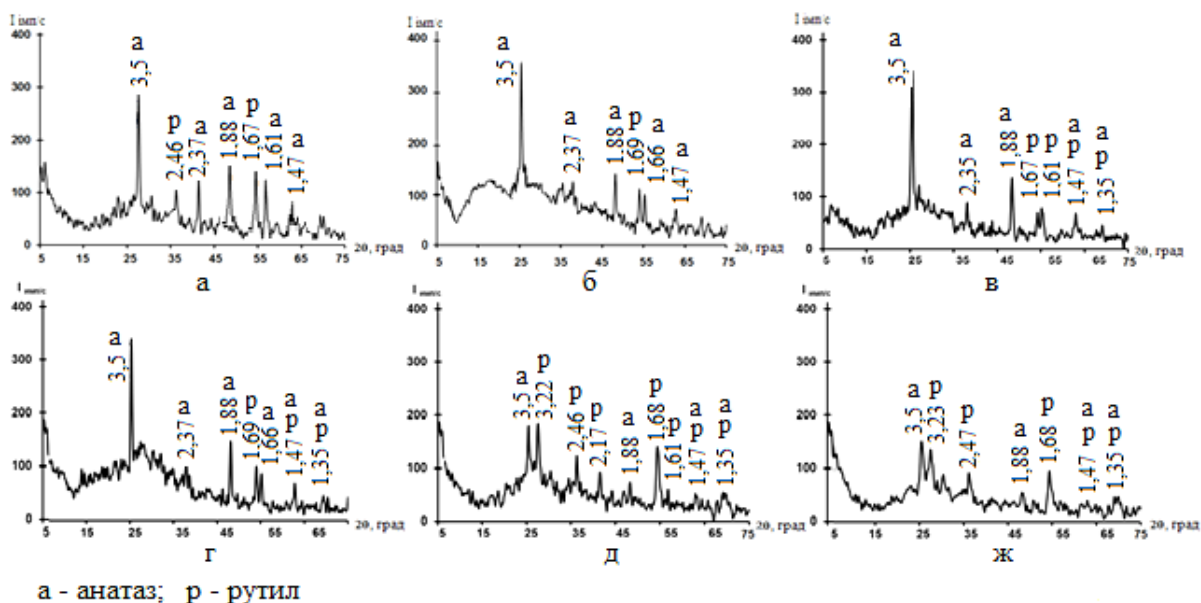


Рис. 8 – Рентгенофазовий аналіз емалей після випалу при 830°C: а – ЕСП-117; б – «FERRO»; в – МФ-8; г – МФ-12; д – МФ-16; ж – МФ-20

В табл. 1 наведено порівняльну характеристику дослідних і виробничих склооснов за даними диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів, а також їх оптичні характеристики.

Таблиця 1 – Порівняльна характеристика дослідних і виробничих склооснов

Назва емалей	Диференційно-термічний аналіз			Рентгенофазовий аналіз		КДВ, %	G, %
	$T_{\max}$ ендоефекту розм'якшення, °C	Температурний інтервал ендоефекту розм'якшення, °C	$T_{\max}$ екзоєфекту виділення кристалічної фази, °C	Відносна інтенсивність максимальних піків, %			
				$I_{\text{анатаз}}$ d=0,3510nm	$I_{\text{рутил}}$ d=0,1687nm		
ЕСП-117	525	70	560	98,3	33,0	75	3,78
«FERRO»	510, 575	100	600	100,0	29,0	75	-2,40
МФ-8	500, 570	110	600	100,0	20,2	87	4,97
МФ-12	515	80	570	99,9	30,0	87	7,94
МФ-16	500	60	530	83,3	75,3	76	7,05
МФ-20	500	70	530	85,2	54,1	54	-13,39

Малофтористі емалі МФ-16 (з додатком 0,75 мас.%  $\text{ZnO}$ ) та МФ-20 (з додатком 0,75 мас.%  $\text{MoO}_3$ ) характеризуються найнижчими температурами

ендоефектів розм'яшення: 500°C та екзоефектів виділення зародків анатазу 530°C. Незважаючи на таку легкоплавкість та ранній процес утворення зародків кристалічної фази, ці емалі характеризуються найменшою відносною інтенсивністю характеристичного піка анатазу, найбільшою відносною інтенсивністю характеристичного піка рутилу та незадовільними значеннями оптичних характеристик.

Шляхом аналізу комплексних досліджень виявлено, що кращими, з огляду на два основних показники – білизну та показник жовтизни, а також за візуальним оцінюванням покриттів, є склооснови «FERRO» і МФ-8 з підвищеним вмістом  $K_2O$ . Вони характеризуються порівняно з іншими емалями широкими роздвоєними ендоефектами розм'яшення (100–110°C), що може свідчити про присутність в структурі скла двох фаз та максимальними значеннями температур екзоефектів виділення зародків анатазу – 600°C. Ці емалі мають найбільшу відносну інтенсивність характеристичного піка анатазу, що свідчить про переважний вміст у випаленому покритті цієї фази.

Отже, за результатами здійснених досліджень в лабораторних і виробничих умовах розроблено нові безфтористі яскравозабарвлені та малофтористі білі титанові емалі зі зниженою температурою випалу. Емалеві покриття різної колірної гами можуть бути використані при емалюванні сталевих посуду, а також рекомендовані до випробувань в промислових умовах із низькотемпературним короткотривалим режимом випалу для великогабаритних виробів газової апаратури. Білі титанові емалі було сплавлено в обертових печах на ТОВ «Новомосковський посуд» в кількості 750 кг кожна. Випробувані на пробній партії посуду, отримали позитивне оцінювання та впроваджуються у виробництво. На одну з емалей подано заявку на патент.

У **п'ятому розділі** описано результати виробничих випробувань розроблених нових безфтористих яскравозабарвлених і малофтористих білих титанових емалей на ТОВ «Новомосковський посуд» (м. Новомосковськ).

У **додатках** наведено хімічні склади відомих кольорових та білих покривних емалей та їх фізико-хімічні властивості, а також подано акти виробничих випробувань розроблених емалей.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі на основі здійснених теоретичних та експериментальних досліджень вирішено актуальне науково-технічне завдання, спрямоване на розробку складів низькотемпературних безфтористих і малофтористих яскравозабарвлених та білих емалей. Зокрема:

1. Встановлено, що в емалевих покриттях як при використанні жовтого, так і червоного пігментів, склооснова, а конкретно її ступінь заглишеності, яку можна оцінити коефіцієнтом дифузного відбиття безпігментних емалей, помітно впливає на кількісний показник кольору покриття – світлоту. Коефіцієнти кореляції між КДВ покриттів, які не вміщують пігмент, та

світлотою покриттів, які забарвлені пігментами, становлять 0,8 – для жовтих покриттів та 0,9 – для червоних. На якісні показники покриття – колірний тон та чистоту кольору в першу чергу впливають колірні характеристики самого пігменту, а також його термостійкість і інертність в інтервалі випалу емалевих виробів.

2. Термодинамічним розрахунковим методом, підтвердженим диференціально-термічними дослідженнями, встановлено, що зміна якісної характеристики кольору – колірного тону при використанні пігменту червоний кадмій для отримання емалевих покриттів пов'язана з різною окиснюваністю його складових: CdS – жовта частина пігменту окиснюється більш активно і при більш низькій температурі (520–720°C), ніж CdSe – червона частина пігменту (720–800°C). В результаті їх співвідношення змінюється. Пігмент, а відповідно, і покриття забарвлюються в колір, домінуюча довжина хвилі якого зсувається в довгохвильову область спектру, аж до області пурпурних кольорів ( $\lambda \geq 700$  нм).

3. Виявлено, що за оптико-колірними характеристиками, найкращі покриття як жовтого, так і червоного кольору розташовані в дослідній області натрійборосилікатної системи при вмісті в склоосновах SiO<sub>2</sub> від 48 до 50 мол.% та концентрації B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> від 13 до 19 мол.% і Na<sub>2</sub>O від 16 до 22 мол.%. Але водостійкість цих емалей відповідає 3-му гідролітичному класу, що для посудних виробів є небажаним, навіть за умови використання яскраво-забарвлених покриттів для зовнішнього нанесення. В той же час, склоемалі, які вміщують SiO<sub>2</sub> понад 50 мол.%, характеризуються високою хімічною стійкістю (1-й гідролітичний клас), але значна кількість червоних покриттів на їх основі має бордово-вишневий колір, що відповідає спектральній області пурпурних кольорів ( $\lambda \geq 700$  нм).

4. Встановлено, що введення до складу покривних склоемалей, які не містять фтору, модифікуючого додатку Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в незначній кількості (0,4 мол.%) змінює характеристики покриттів: в 1,5–2 рази збільшується коефіцієнт дифузного відбиття емалей без пігменту, а колірний тон покриттів із червоним селенокадмієвим пігментом має значення довжини хвилі червоної частини спектру (620–700 нм). На основі даних електронної мікроскопії, рентгенофазового та диференціально-термічного аналізу доведено, що введення Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до складів покривних емалей призводить до змін у мікроструктурі скла: первинна крапельна ліквіційна структура укрупнюється, відбувається процес злиття крапель, що проявляється в стрімкому зростанні глушіння покриттів (збільшення коефіцієнта дифузного відбиття), оскільки їх випал є фактично додатковою термообробкою ліквіуючого скла.

5. Для отримання безфтористих низькотемпературних покривних кольорових емалей встановлено найбільш раціональне співвідношення основних компонентів натрієборосилікатної системи, мол.%: Na<sub>2</sub>O – 19,3; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 12,4; SiO<sub>2</sub> – 51,3 та наступне обмеження співвідношення решти компонентів, мол.%: TiO<sub>2</sub> – 5,25–8,5; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 2,0–3,63; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,0–5,25; CaO – 2,0–5,25.

6. Встановлено, що введення до складу безфтористої покривної емалі модифікуючих додатків  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{MnO}_2$  у невеликій кількості (0,4 мол.%) у співвідношенні 1 : 1, сприяє поліпшенню легкоплавкості, знебарвленню фрити, а також покращенню оптико-колірних характеристик яскравозабарвлених склопокриттів червоного кольору ( $\lambda$  – 640 нм, P – 50%, L – 29–21%, КДЗВ – 62–84%).

7. Встановлено, що для отримання якісних білих титанових емалей необхідно використовувати тріаду лужних компонентів  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ , а також лужно-земельні  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ . Введення до складу емалі  $\text{Li}_2\text{O}$  та  $\text{BaO}$  з різними радіусами катіонів призводить до підвищення хімічної стійкості (1-й гідролітичний клас водостійкості) та зниження температури випалу склопокриттів ( $800^\circ\text{C}$ ). Диференційно-термічним та рентгенофазовим аналізами встановлено, що для регулювання процесу виділення анатазної форми діоксиду титану у в'язкісно-температурному інтервалі випалу покриттів легкоплавка малофториста фрита має містити підвищену кількість оксиду калію.

8. Виявлено вплив на кристалізаційну здатність титанових емалей «ефекту малих додатків» (до 1,0 мас.% понад 100 мас.ч. основного скла) деяких компонентів:  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ . Введення діоксиду цирконію у кількості 0,5 мас.% призводить до зростання глушіння емалевих покриттів, при цьому КДВ та показник жовтизни знаходяться на рівні заданих характеристик (КДВ –  $\geq 75\%$ , G –  $\leq 6\%$ ). Додаток до складу титанової фрити  $\text{MoO}_3$  навіть у кількості 0,25 мас.% надає покриттям сірого відтінку, при цьому показник жовтизни має від'ємне значення (G = -14 %).

9. Розроблені безфтористі і малофтористі яскравозабарвлені та білі емалі зі зниженою температурою випалу успішно пройшли випробування в промислових умовах на ТОВ «Новомосковський посуд» та рекомендуються до впровадження у виробництво.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Рижова, О.П. Дослідження впливу хімічного складу склофрит на оптичні характеристики емалевих покриттів, які забарвлені сульфоселенідом кадмію / О.П. Рижова, М.А. Хохлов, В.І. Голеус // Вопр. химии и хим. технологи. – 2013. – № 5. – С. 162–166.

*Здобувачем обгрунтовано вплив складів та властивостей безфтористої склооснови на колірні та оптичні характеристики емалевих покриттів, забарвлених пігментним способом.*

2. Рыжова, О.П. Исследование процессов, происходящих при обжиге эмалевых покрытий с селенокадмиевым красным пигментом / О.П. Рыжова, М.А. Хохлов, А.В. Носенко // Вестник НТУ ХПИ. – 2014. – №28. – С. 108–116.

*Здобувачем встановлено, що зміна якісної характеристики кольору – колірною тону при використанні пігменту червоний кадмій для одержання емалевих покриттів, пов'язана з різною окиснюваністю його складових: CdS –*

жовта частина пігменту окиснюється активніше і при нижчій температурі, ніж CdSe – червона частина пігменту.

3. Ryzhova, O. Influence of iron oxides on the properties of unfluoridated enamel frit glass and coatings / Olga Ryzhova, Maxim Khokhlov, Victor Goleus and other // Chemistry & Chemical Technology. – 2015. – №3. – P. 343-347.

*Здобувачем вперше встановлено, що введення до складу покривних склоемалей, які не містять фтору, модифікуючого додатку  $Fe_2O_3$  в незначній кількості (0,4 мол.%) різко змінює такі характеристики покриттів, як коефіцієнт дифузного відбиття емалей без пігменту і колірний тон покриттів із червоним селенокадмієвим пігментом.*

4. Риждова, О.П. Безфтористі яскравозабарвлені склопокриття зі зниженою температурою випалу / О.П. Риждова, М.А. Хохлов, Р.І. Кислична // Технол. аудит и резервы произв. – 2015. – №3/4(23). – С. 12–17.

*Здобувачем досліджено вплив  $Fe_2O_3$  і  $MnO_2$  на властивості фрит та оптико-колірні характеристики емалевих покриттів червоного кольору та встановлено оптимальні концентрації цих оксидів у складі дослідних емалей.*

5. Риждова, О.П. Розробка білих титанових емалевих покриттів зі зниженою температурою випалу / О.П. Риждова, М.А. Хохлов, Р.І. Кислична // Технол. аудит и резервы произв. – 2015. – №4/4(24). – С. 25–30.

*Здобувачем досліджено вплив модифікуючих додатків  $Li_2O$  і  $BaO$  на властивості фрит та оптичні характеристики білих малофтористих титанових емалевих покриттів та встановлено оптимальні концентрації цих оксидів у складі дослідних емалей.*

6. Риждова, О.П. Дослідження безфтористих кольорових емалевих покриттів для маловуглецевої сталі / О.П. Риждова, М.А. Хохлов, О.Б. Гуржій // IV Міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, – 4–6 квітня 2012 р. – Київ, НТУУ КПІ.– 193 с.

*Здобувачем обґрунтовано можливість одержання безфтористих яскравозабарвлених покриттів зі зниженою температурою випалу.*

7. Хохлов, М.А. Вдосконалення безфтористих яскравозабарвлених емалевих покриттів / М.А. Хохлов, О.П. Риждова // IV міжнар. наук-техн. конф. студентів і аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», – 24–26 квітня 2013 р. – Дніпропетровськ, УДХТУ.– С. 181–182.

*Здобувачем досліджено вплив оксиду заліза (III) на технологічні властивості безфтористих склофрит, а також експлуатаційні, колірні та оптичні характеристики емалевих покриттів.*

8. Риждова, О.Р. Дослідження процесів, що відбуваються при випалюванні емалевих покриттів з червоним та жовтим пігментами / О.П. Риждова, О.В. Носенко, М.А. Хохлов // Міжнар. наук.-техн. конф. «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалах», – 8–9 жовтня 2013 р. – Дніпропетровськ, УДХТУ. – С. 87–88.

*Здобувачем досліджено процеси, що відбуваються при випалюванні емалевих покриттів, забарвлених за допомогою червоного та жовтого кадмієвих пігментів, і їх вплив на колірні характеристики емалей.*

9. Хохлов, М.А. Безфтористі яскравозабарвлені склопокриття з пониженою температурою випалу / М.А. Хохлов, О.П. Рижова // V Міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, – 9–11 квітня 2014 р. – Київ, НТУУ КПІ.– С. 161.

*Здобувачем обґрунтована розробка безфтористих яскравозабарвлених емалевих покриттів червоного кольору із заданими колірними характеристиками та зниженою температурою випалу.*

10. Хохлов, М.А. Отримання яскравозабарвлених покриттів методом реакційного формування кольору / М.А. Хохлов, О.П. Рижова, О.В. Носенко та ін. // VII Міжнар. наук.-техн. конф. студентів і аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», – 27–29 квітня 2015 р. – Дніпропетровськ, УДХТУ.– С. 58–59.

*Здобувачем встановлено принципову можливість одержання яскравозабарвлених червоних, помаранчевих та жовтих емалевих покриттів методом реакційного формування кольору.*

11. Хохлов, М.А. Розробка економічно ефективних емалевих покриттів для маловуглецевої сталі / М.А. Хохлов, О.П. Рижова // XXV Міжнародна науково-практична конференція «Економіка та сучасні технології», – 29–30 вересня 2015 р. – Чернівці. – С. 15–17.

*Здобувачем встановлено технологічні параметри одержання якісних яскравозабарвлених та білих покривних емалей, а також запропоновано класифікацію кольорових емалевих покриттів на підставі колориметричних характеристик.*

12. Заявка а 2015 10892 Україна, МПК (09.2015) С 03 С 8/02, С 03 С 8/12. Емаль [Текст] / Рижова О.П., Голеус В.І., Кислична Р.І., Хохлов М.А., Віщенья В.В., Терновська Л.А., Подп'ятников С.М. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ «Укр. держ. хім.-техн. ун-т.» – заявл. 09.11.15.

*Здобувачем подано заявку на патентування складу емалі для білого титанового покриття для внутрішнього та зовнішнього нанесення на сталеві вироби господарсько-побутового призначення.*

## АНОТАЦІЯ

**Хохлов М.А. Антикорозійні та декоративні склоемалі для сталевих виробів зі зниженою температурою випалу. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет». – Дніпропетровськ, 2016.

Дисертація спрямована на встановлення залежностей оптико-колірних характеристик емалевих покриттів від складу склооснови та розробка малофтористих і безфтористих яскравозабарвлених та білих антикорозійних

емалевих покриттів зі зниженою температурою випалу для виробів господарсько-побутового призначення.

Обґрунтовано, що для одержання безфтористих низькотемпературних яскравозабарвлених емалей оптимальне співвідношення основних компонентів натрійборосилікатної системи, мол. %:  $\text{Na}_2\text{O}$  – 19,3;  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 12,4;  $\text{SiO}_2$  – 51,3 та встановлене наступне обмеження співвідношення решти компонентів, мол. %:  $\text{TiO}_2$  – 5,25–8,5;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 2,0–3,63;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2,0–5,25;  $\text{CaO}$  – 2,0–5,25. Експериментально визначено, що введення до складів безфтористої емалі модифікуючих додатків  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{MnO}_2$  у невеликій кількості (0,4 мол. %) у співвідношенні 1 : 1, сприяє поліпшенню легкоплавкості, знебарвленню фрити, а також покращенню оптико-колірних характеристик кольорових склопокриттів. В результаті досліджень одержано якісні легкоплавкі безфтористі емалі для пігментного методу забарвлення різної колірної гами.

Встановлено, що для одержання білих титанових емалей необхідно використовувати тріаду лужних компонентів  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ , а також лужно-земельні  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ . Експериментально доведено, що для регулювання процесу виділення анатазної форми діоксиду титану у в'язкісно-температурному інтервалі випалу покриттів легкоплавка малофториста фрита має містити додаткову кількість оксиду калію. Виявлено, що введення модифікуючого додатку діоксиду цирконію призводить до зростання глушіння емалевих покриттів.

Розроблені безфтористі яскравозабарвлені і малофтористі білі емалі зі зниженою температурою випалу успішно пройшли випробування в промислових умовах на ТОВ «Новомосковський посуд» та рекомендуються до впровадження у виробництво.

**Ключові слова:** склоемаль, безфтористі, малофтористі емалі, пігментне забарвлення, оптико-колірні характеристики, кристалізація, модифікаційні добавки.

## АННОТАЦИЯ

**Хохлов М.А. Антикоррозионные и декоративные стеклоэмали для металлических изделий с пониженной температурой обжига. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет». – Днепропетровск, 2016.

Диссертация направлена на установление зависимостей оптико-цветовых характеристик эмалевых покрытий от состава стеклоосновы и разработку малофтористых и бесфтористых яркоокрашенных и белых антикоррозионных эмалевых покрытий с пониженной температурой обжига для изделий хозяйственно-бытового назначения.



Обосновано, что для получения безфтористых низкотемпературных яркоокрашенных эмалей оптимальное соотношение основных компонентов натрийборосиликатной системы составляет, мол. %:  $\text{Na}_2\text{O}$  – 19,3;  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 12,4;  $\text{SiO}_2$  – 51,3. Установлено следующее ограничение соотношения остальных компонентов, мол. %:  $\text{TiO}_2$  – 5,25–8,5;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 2,0–3,63;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2,0–5,25;  $\text{CaO}$  – 2,0–5,25. На основе данных электронной микроскопии, рентгенофазового и дифференциально-термического анализа доказано, что введение небольшой добавки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,4 мол. %) в состав бесфтористой эмалевой фритты приводит к изменениям в микроструктуре стекла: первичная капельная ликвационная структура укрупняется, происходит процесс слияния капель, что проявляется в стремительном росте глушения покрытий (увеличение коэффициента диффузного отражения в 1,5–2 раза).

Экспериментально установлено, что введение в составы бесфтористой эмали модифицирующих добавок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$  в небольшом количестве (0,4 мол. %) в соотношении 1 : 1, способствует улучшению легкоплавкости, обесцвечиванию фритты, а также улучшению оптико-цветовых характеристик цветных склопокрытия. Проведенными исследованиями были получены качественные легкоплавкие бесфтористые эмали для пигментного метода окраски различной цветовой гаммы.

Термодинамическим расчетным методом, подтвержденным рентгенофазовыми исследованиями, установлено, что изменение качественной характеристики цвета – цветового тона при использовании красного кадмиевого пигмента для получения эмалевых покрытий, связана с разной окисляемостью его составляющих:  $\text{CdS}$  – желтая часть пигмента окисляется более активно и при более низкой температуре (520–720°C), чем  $\text{CdSe}$  – красная часть пигмента (720–800°C). В результате их соотношение меняется. Пигмент, а соответственно, и покрытие окрашиваются в цвет, доминирующая длина волны которого сдвигается в длинноволновую область спектра, вплоть до области пурпурных цветов ( $\lambda \geq 700$  нм).

Установлено, что для получения белых титановых эмалей необходимо использовать триаду щелочных компонентов  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ , а также щелочно-земельные  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ . Введение в состав эмали  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{BaO}$  с различными радиусами катионов приводит к повышению химической стойкости (1-й гидролитический класс водостойкости) и снижению температуры обжига стеклопокрытия (800°C). Экспериментально доказано, что для регулирования процесса выделения анатазной формы диоксида титана в вязкостно-температурном интервале обжига покрытий легкоплавкая малофтористая фритта должна содержать дополнительное количество оксида калия.

Выявлено влияние на кристаллизационную способность титановых эмалей «эффекта малых добавок» (до 1,0 мас. % сверх 100 мас. ч. основного стекла) некоторых веществ:  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ . Введение диоксида циркония приводит к росту глушения эмалевых покрытий, при этом КДО и показатель желтизны находятся на уровне заданных характеристик ( $\text{КДВ} - \geq 75\%$ ,

$G - \leq 6\%$ ). Добавка в состав титановой фритты  $\text{MoO}_3$  даже в количестве 0,25 мас.% придаёт покрытию серый оттенок, при этом показатель желтизны имеет отрицательное значение ( $G = -14\%$ ).

Разработанные бесфтористые яркоокрашенные и малофтористые белые эмали с пониженной температурой обжига прошли успешные испытания в промышленных условиях на ООО «Новомосковская посуда» и рекомендуются к внедрению в производство.

**Ключевые слова:** стеклоэмали, бесфтористые, малофтористые эмали, пигментное окрашивание, оптико-цветовые характеристики, кристаллизация, модифицирующие добавки.

## SUMMARY

**Khokhlov M.A. Anticorrosive and decorative glass enamels for metal products with reduced firing temperature. – the Manuscript.**

The thesis for the degree of Candidate of Technical Science with a specialization 05.17.11. – technology of refractory nonmetallic materials, – SHEI «Ukrainian State University of Chemical Technology». – Dnipropetrovs'k, 2016.

The thesis is intended to establish dependences of optic and color characteristics of enamel coatings on composition of glass base as well as development of mildly fluoric and fluoric-free bright coloring and white anticorrosive enamel coatings with reduced firing temperature for products of household and domestic purposes.

It is grounded that the ratio of main components of borsyl system, mol.% :  $\text{Na}_2\text{O} - 19,3$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3 - 12,4$ ;  $\text{SiO}_2 - 51,3$ , is optimal to obtain fluoric-free low temperature bright coloring enamels; also it is established the following limit of the ratio of other components, mol.% :  $\text{TiO}_2 - 5,25-8,5$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5 - 2,0-3,63$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2,0-5,25$ ;  $\text{CaO} - 2,0-5,25$ . It is experimentally determined that the introduction of modifying additions  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{MnO}_2$  in small amount (0,4 mol.%), in the ratio of 1 : 1, into the composition of fluoric-free enamel contributes to improvement of high fusibility and discoloring of frit as well as uprating of optic and color characteristics of color glass coatings. According to research carried out there qualitative fusible fluoric-free enamels for pigment method of coloring of different colors range were obtained.

It is established that to obtain white titanium enamels it is necessary to use triad of alkaline oxides  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ , as well as alkaline-earth ones  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ . It is experimentally proved that for regulation of the separating process of anatase form of titanium dioxide in viscosity interval of coatings firing, fusible mildly fluoric frit should contain the additional quantity of potassium oxide.

It is found that the introduction of modifying addition of zirconium dioxide leads to damping growth of enamel coatings.

The developed fluoric-free bright color and mildly fluoric white enamels with reduced firing temperature were successfully tested in

industrial environments in “Novomoskovs’k ware” LLC and are recommended for implementation in production.

**Keywords:** glass enamel, fluorine-free, mildly fluorine enamels, pigment coloring, optical and color characteristics, crystallization, modification additions.