

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

На правах рукопису

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

Дисертація

на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Науковий керівник:
Рижова Ольга Петрівна
к.т.н., доцент

ДНІПРОПЕТРОВСЬК – 2015

ЗМІСТ

	Стр.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ.....	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	12
1.1 Аналіз патентної та технічної літератури щодо складів і властивостей білих та яскравозабарвлених емалевих покриттів.....	12
1.2 Види глушіння емалевих покриттів.....	17
1.3 Фактори, які впливають на колірні характеристики емалевих покриттів, забарвлених пігментним способом.....	23
1.4 Проблеми отримання білих титанових емалей із стабільними оптико-колірними характеристиками.....	28
1.5 Вплив модифікуючих додатків на процес кристалізації скла.....	32
1.6 Висновки, задачі та вибір напрямку досліджень.....	34
РОЗДІЛ 2 ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ЕМАЛЕВОГО СКЛА І ПОКРИТТІВ	36
2.1 Характеристика сировинних матеріалів, варка емалей, приготування шлікерів та випал емалевих покриттів.....	36
2.2 Термодинамічні розрахунки та дослідження структури емалевого скла та покриттів.....	37
2.3 Визначення фізико-хімічних властивостей емалевого скла та покриттів.....	38
2.4 Математичне планування експерименту	39
РОЗДІЛ 3 РОЗРОБКА СКЛОСНОВИ ДЛЯ ЯСКРАВАЗАБАРВЛЕНИХ ЕМАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ.....	41
3.1 Вплив співвідношення оксидів базової натрійборосилікатної системи на оптико-колірні характеристики емалевих покриттів.....	41
3.2 Дослідження процесів, які відбуваються при випалі емалевих покриттів з селенокадмієвим червоним та кадмієвим жовтим пігментами	50
3.3 Вплив модифікуючих додатків оксиду заліза на структуру і властивості безфтористих емалевих склофрит та покриттів.....	58

3.4 Дослідження впливу TiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 та CaO на властивості фрит та оптико-колірні характеристики емалевих покриттів.....	72
3.5 Модифікація дослідних склофрит сумісним введенням оксидів заліза та марганцю.....	85
РОЗДІЛ 4 РОЗРОБКА БІЛИХ ТИТАНОВИХ ЕМАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ ВНУТРІШНЬОГО ТА ЗОВНІШНЬОГО НАНЕСЕННЯ.....	93
4.1 Вибір базового складу малофтористої титанової склоемалі та модифікація її оксидами Li_2O і BaO	93
4.2 Дослідження впливу K_2O на глушіння білих титанових емалевих покриттів.....	104
4.3 Дослідження впливу модифікуючих додатків ZrO_2 , ZnO , та MoO_3 на глушіння білих титанових емалевих покриттів.....	108
4.4 Дослідження глушіння титанових емалей, модифікованих додатками K_2O , ZrO_2 , ZnO , та MoO_3	116
РОЗДІЛ 5 ВИРОБНИЧІ ВИПРОБУВАННЯ КОЛЬОРОВИХ І БІЛИХ БЕЗФТОРИСТИХ ТА МАЛОФТОРИСТИХ ЕМАЛЕЙ ЗІ ЗНИЖЕНОЮ ТЕМПЕРАТУРОЮ ВИПАЛУ.....	121
5.1 Виробничі випробування безфтористих покривних забарвлених емалей.....	121
5.2 Виробничі випробування малофтористих білих титанових емалей....	123
5.3 Порівняльна характеристика відомих виробничих і кращих дослідних емалевих покриттів та технологічна схема виробництва.....	126
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	128
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	131
ДОДАТОК А. Хімічні склади та властивості покривних емалей.....	147
ДОДАТОК Б. Акт виробничих випробувань безфтористих покривних забарвлених емалей	160
ДОДАТОК В. Акт виробничих випробувань малофтористих білих титанових емалей	164
ДОДАТОК Г. Довідка про впровадження матеріалів дисертаційної роботи в практику навчального процесу.....	168

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ

ТКЛР	- температурний коефіцієнт лінійного розширення
ТПР	- температура початку розм'якшення
РФА	- рентгенофазовий аналіз
ДТА	- диференційно-термічний аналіз
КДзВ	- коефіцієнт дзеркального відбиття
КДВ	- коефіцієнт дифузного відбиття
X,Y,Z	- координати кольору
x,y	- координати колірності
λ	- довжина хвилі
P	- чистота кольору
L	- світлота
G	- ступінь жовтизни

ВСТУП

Багато десятиліть в якості захисних покриттів для сталі використовують білі заглушені та кольорові склоемалі різних складів в залежності від призначення конкретного виду виробів.

В емальованих виробах вдало поєднуються механічна міцність металу з хімічною стійкістю скла та його декоративними властивостями – блиском та заглушеністю. Призначення емалі – захищати метал від іржавіння, утворення окалини при нагріванні та руйнуванні різними рідинами, а також наданні емальованим виробам гарного зовнішнього вигляду.

В теперішній час емальовані вироби застосовуються в багатьох сферах повсякденного життя, так як мають переваги перед іншими антикорозійними покриттями тому, що характеризуються підвищеною корозійною стійкістю до розчинів кислот і лугів при відносно високих робочих температурах, незмінністю експлуатаційних властивостей протягом десятків років, повною відсутністю схильності до старіння, дзеркальною гладкістю поверхні, легкістю очищення, високою гігієнічністю, підвищеною міцністю до стирання, стійкістю до впливу атмосфери і природної ерозії, тому попит на такі покриття постійно зростає.

Актуальність теми. В умовах ринкової економіки, процесів євроінтеграції, які відбуваються в Україні, та зміни шляхів імпорто-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 емальованих покриттів. На сучасних вітчизняних підприємствах температура випалу емальованих виробів становить 840–850°C. Зниження її на 20–40°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 скломалевих 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, скломалей 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 господарчо-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 Fe_2O_3 на властивості безфтористих стекол, які містять різне співвідношення компонентів натрійборосилікатної системи, а також на властивості покриттів на їх основі, забарвлених пігментним методом;

- встановити оптимальне співвідношення основних компонентів натрійборосилікатної системи та компонентів TiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , CaO в склооснові для отримання яскравозабарвлених емалевих покриттів, які не містять фтор;

- дослідити сумісну дію невеликої кількості модифікуючих додатків Fe_2O_3 і 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 Li_2O та BaO , а також підвищеного вмісту K_2O на властивості малофтористої титанової емалі;

- встановити вплив на глушіння титанових емалей «ефекту малих додатків» (до 1,0 мас.%) ZrO_2 , ZnO та 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-1500D 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 розроблених склопокриттів вивчено за допомогою оптичних та колориметричних приладів (блискомір ФБ-2 та компаратор кольору КЦ-3). Закономірності зміни оптико-колірних показників визначено із застосуванням математичних методів планування експерименту, а обробку результатів експериментальних даних проводили за допомогою ЕОМ.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Термодинамічними розрахунками теоретично обґрунтовано та експериментально доведено, що зміна характеристики кольору – колірному 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 спектру, з переходом в область пурпурних кольорів за графіком МКО.

2. Встановлено, що введення в скло, що не містить фтору, модифікуючого додатку Fe_2O_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 Fe_2O_3 і 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: Li_2O , BaO , ZrO_2 , та 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 вища температура кристалізації анатазу (600°C), тим вміст анатазної форми діоксиду титану в емалевому покритті після випалу більший. Для подовження інтервалу розм'якшення визначено раціональну кількість K_2O у складі білих титанових емалей.

Практичне значення отриманих 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, в 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.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Аналіз патентної та технічної літератури щодо складів і властивостей білих та яскравозабарвлених емалевих покриттів

Склоемалеві покриття, які володіють комплексом цінних властивостей, широко застосовуються для захисту від корозії, а також для покращення декоративних властивостей сталевих виробів. Сучасний рівень розвитку емалювального виробництва включає постійне поліпшення якості, розширення асортименту та колірної гами емальованих виробів [1].

Відповідно до вимог вітчизняних [2] та європейських [3] стандартів, емалеві покриття, що контактують з харчовими продуктами та середовищами повинні відповідати санітарно-гігієнічним вимогам щодо міграції шкідливих для здоров'я людини речовин [4]. В теперішній час більшість підприємств з емалювання сталевих виробів України та країн Європи переходять на економічно доцільні легкоплавкі емалі [5], але значна кількість їх являються фторвміщуючими [6, 7]. До складу їх шихт входять фтористі сполуки у вигляді кріоліту, фтористого кальцію, кремнефтористого натрію та ін., які є важливими компонентами, тому що виконують роль плавнів та глушників, однак, негативно впливають на довкілля, оскільки при варці фрити до 50% фтору вивітрюється в навколишнє середовище [4], в якому він є досить реакційно-спроможним та сприяє руйнуванню озонового шару. Крім відміченого, відповідно вимогам міждержавного стандарту [2] емалеві покриття, які контактують з харчовими продуктами та середовищем не повинні перевищувати норму фтору у водяній витяжці понад $0,5 \text{ мг/дм}^3$. Все вищезазначене спонукає на розробку нешкідливих для навколишнього середовища і здоров'я людини безфтористих емалей.

В патентному пошуку аналізували склади білих та забарвлених емалевих покриттів, незалежно від способу забарвлення – додаванням компонентів-

хромофорів під час варіння емалей або введення пігментів на помел фрит. За призначенням всі емальовані вироби відносяться до побутових товарів: посуд, кухонні плити, пральні машини, водонагрівачі, холодильники, газова апаратура та ін.

Аналіз патентної та технічної літератури показав: по-перше – основою більшості покривних емалей є натрійборосилікатна система; по-друге – дозволив поділити всі склади емалей на дві групи: фторвміщуючі та безфтористі (ДОДАТОК А).

Для нанесення точок, які відповідають патентним складам на рис. 1.1, основні компоненти натрійборосилікатної системи перераховувались на 100 мас.%. Як видно, більшість існуючих на даний час складів як кольорових так і білих емалей в натрійборосилікатній системі зосереджені в певній області, яка обмежена, мас.%: SiO_2 – 40,0–70,0; B_2O_3 – 10,0–30,0; Na_2O – 15,0–30,0. Однак, безфтористі склади білих емалей виходять і за рамки цього обмеження в область з підвищеним вмістом Na_2O та B_2O_3 та зменшеним SiO_2 . Таким чином досягається легкоплавкість емалей при відсутності фтору.

За аналізом патентної літератури, кольорові фтористі склоемалі мають наступний середній вміст основних компонентів (ДОДАТОК А, табл. А.1), мас.%: $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – 6,0–24,0; B_2O_3 – 4,0–22,0. Вміст SiO_2 в складах також можна поділити на низький рівень (30,0–40,0 мас.%) [8–14], середній (40,0–50,0 мас.%) [15–23] та високий (50,0–60,0 мас.%) [24–28]. Сума компонентів базової натрійборосилікатної системи для фторвмісних емалей коливається в межах 48,0–86,0 мас.%.

Особливих відмінностей стосовно вмісту компонентів в складах безфтористих кольорових склоемалей не відмічено. Однак, відсутність фторидів, які характеризуються як плавні, в даних складах компенсується підвищеним вмістом оксидів лужних металів та меншим вмістом діоксиду кремнію (рис. 1.1, а). Середній вміст основних компонентів (ДОДАТОК А, табл. А.2), мас.%: $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – 17,0–26,5; B_2O_3 – 8,0–23,0; SiO_2 в основному на низькому рівні (30,0–40,0 мас.%) [29–41] та на середньому рівні (40,0–50,0 мас.%) [42–47],

як виняток, на високому (50,0–60,0 мас.%) [7]. Сума компонентів базової натрійборосилікатної системи коливається в межах 55,0–91,0 мас. %.

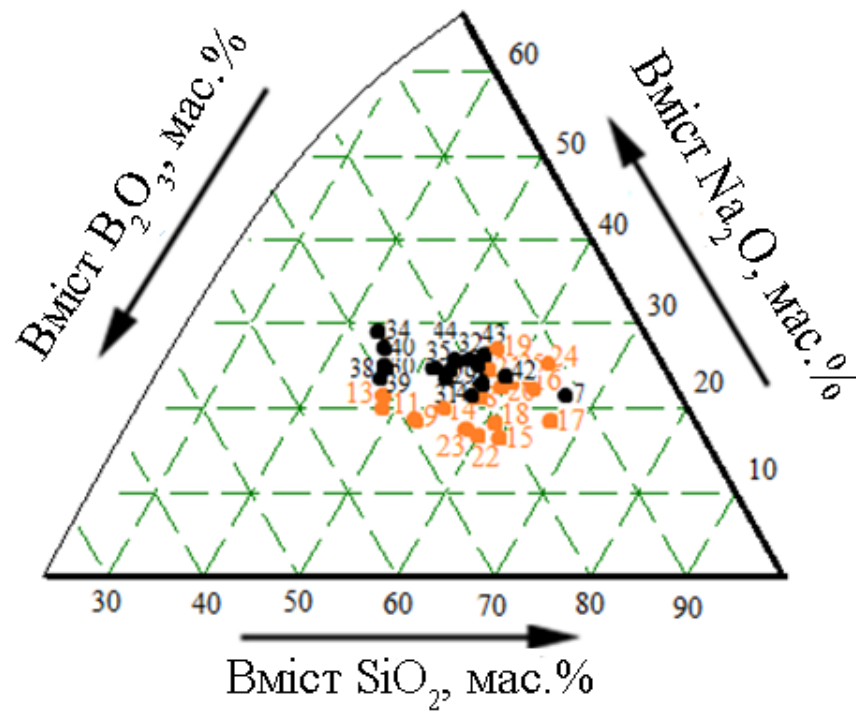
Таким чином, область системи з середнім та високим вмістом SiO_2 , як потенціально для отримання безфтористих склоемалей, є мало вивченою. З точки зору використання цих емалей для покриттів, що контактують з харчовими продуктами та повинні відповідати вимогам стандартів з хімічної стійкості [2], саме ця область є найбільш перспективною.

Вміст діоксиду титану в обох типах емалей коливається у широкому інтервалі (0,1–20,0 мас. %). В залежності від його вмісту 0,1–8,0 мас. %, або 8,0–20,0 мас. % отримують яскраво- або світлозабарвлені покриття.

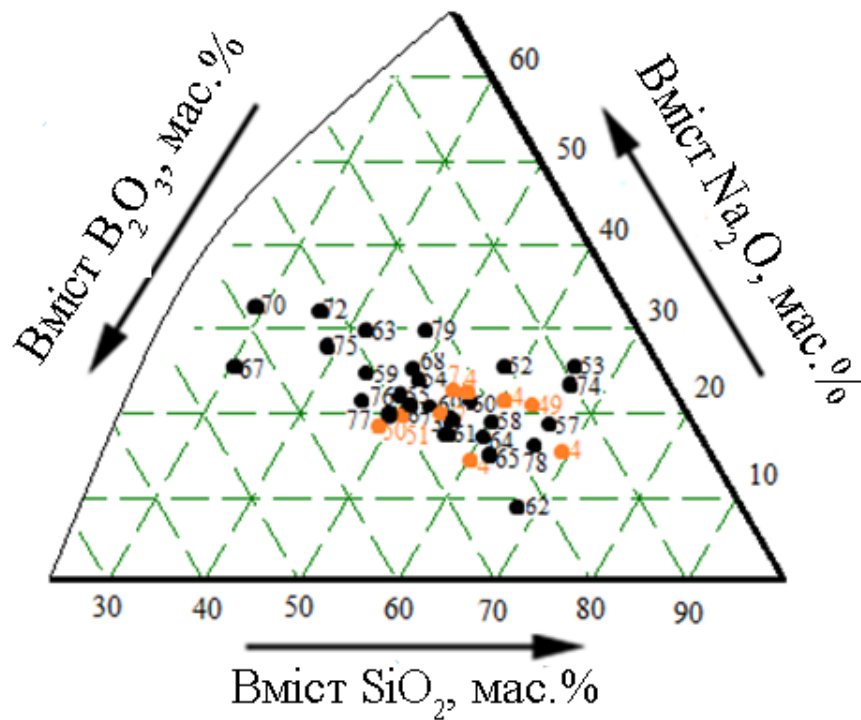
Для білих покриттів також використовують титанові фтористі (ДОДАТОК А, табл. А.3) та безфтористі (ДОДАТОК А, табл. А.4) емалі. За вмістом TiO_2 фтористі поділяються на малотитанові (4,0–7,6 мас. %) та багатотитанові (13,0–18,0 мас. %) [4, 7, 48–51]. Кількість SiO_2 в таких емалях знаходиться на малому та середньому рівні (32,0–49,0 мас. %). В безфтористих складах вміст TiO_2 коливається від 4,4 до 11,0 мас. % в малотитанових, а в багатотитанових досягає 22,0 мас. % [52–79]. Вміст SiO_2 коливається в значних межах (6,0–58,0 мас. %), але здебільшого становить 30,0–40,0 мас. %. Зниження температури випалу емалей досягається переважно шляхом зменшення кремнеземної складової (до 30,0 мас. %), збільшення в їх складах оксидів лужних металів (до 26,0 мас. %) та борного ангідриду (до 25,0 мас. %) (рис. 1.1, б).

Європейські підприємства використовують білі титанові емалі з вмістом кварцовий пісок в межах 25,0–42,0 мас.ч (ДОДАТОК А, табл. А.5). Вміст TiO_2 в цих емалях знаходиться в межах 13,0–21,0 мас.ч. Загальним для цих титанових емалей є те, що співвідношення Na_2O до K_2O зазвичай складає 2:1, а їх сукупний вміст від 10,0 до 15,0 мас. %. Відношення вмісту оксидів лужних металів до оксиду бору, як правило, від 1:1 до 1:2, при цьому вміст B_2O_3 становить близько 16,0 мас. %. Вміст діоксиду кремнію приблизно 40,0 мас. % від композиції, відношення кремнезему до оксидів лужних металів становить $(3\div 3,5):1$.

Концентрація сполук фтору складає менше 5,0 мас.%, а нітрату натрію в шихті від 5,0 до 10,0 мас.% [6].



а



б

● фтористі ● безфтористі

Рис. 1.1 – Розташування складів фторвмісних та безфтористих емалей в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: а – для кольорових покриттів; б – для білих

Виведення фтору зі складів емалей є досить складною задачею, так як фториди суттєво впливають на структуру та властивості емалевих стекол та покриттів. Вони знижують в'язкість розплавів та покращують їх змочувальну здатність. Мінералізуюча дія фтор-іонів пояснюється тим, що вони не можуть брати участь в утворенні «мостиків» між кремнекисневими тетраедрами. При введенні фтор-іонів до вихідного складу змінюється доля атомів кисню, які зв'язані в просторовій решітці між собою через атоми кремнію, тобто фтор-іон сприяє розриву хімічних зв'язків в кристалічній решітці [80]. Аналогічна поведінка фтору спостерігається в стеклах. При взаємодії іонів фтору з катіонами натрію, виділяються кристалики NaF, що призводить до зменшення оксидів лужних металів у склі та підвищенню хімічної стійкості емалевих фрит [81, 82]. Наприклад, заглушеність емалевих стекол фторидами залежить в значній мірі від їх хімічного складу та обумовлена зміною показника заломлення емалі та зміною в'язкості розплавів, остання визначає розміри кристалічних фаз NaF та CaF_2 , що виділяються [83]. Методом рентгенофазового аналізу та електронної мікроскопії встановлено, що глушіння фтористих емалей викликано утворенням лікваційних неоднорідностей, які сприяють подальшій кристалізації фторидів натрію та кальцію [84, 85].

При виключенні фтористих сполук зниження температури варки та випалу покриттів досягається переважно за рахунок введення в їх склади більшої кількості лужних сполук або додаткових компонентів (оксидів-модифікаторів). В роботі [86] для отримання білої емалі без фтору дослідження проводили з Li_2O , так як літій має малий іонний радіус (0,068, нм) в порівнянні з іншими лужними металами (Na^+ : 0,098, нм; K^+ : 0,133, нм), що має важливе значення для попередження ослаблення сітки скла та збереження хімічної стійкості. Завдяки частковій заміні K_2O на Li_2O з урахуванням «полілужного ефекту» досягнуто покращення кислотостійкості та була синтезована емаль без фтору з оптимальними значеннями термомеханічних, оптичних та хімічних властивостей. Збільшення вмісту MgO веде до підвищення хімічної стійкості, так як при низькій концентрації цей оксид бере участь у формуванні сітки скла. З

підвищенням співвідношення P_2O_5/Al_2O_3 до 0,94 була досягнута стійкість до корозії. Всі співвідношення P_2O_5/Al_2O_3 позитивно впливали на стабілізацію анатазу та тим самим сприяли покращенню оптичних властивостей склопокриттів. Це пояснюється тим, що P^{5+} та Al^{3+} є конкурентами титану у боротьбі за положення в сітці скла.

Шляхом системного підбору компонентів можлива заміна емалі, що містить фтористі сполуки, на емаль без фтору з порівняними або частково покращеними термомеханічними, оптичними та хімічними властивостями.

У зв'язку із зазначеним представляє інтерес дослідження впливу різного співвідношення компонентів натрійборосилікатної системи в базових стеклах при синтезі безфтористих емалей. Для забезпечення якісних фізико-хімічних властивостей покриттів відсутність фтору необхідно компенсувати зміною складу та структури склосмалей.

1.2 Види глушіння емалевих покриттів

В більшості випадків скло за своїм походженням є переохолодженою затверділою без кристалізації рідиною (розплавом) [87]. Глушіння являє собою процес перетворення прозорої емалі в непрозору за рахунок заломлення світла [1]. Помутніння прозорого середовища викликається тим, що в ньому розподіляються частки речовини, яка має інший показник заломлення, ніж середовище. Ці частки відбивають та розсіюють падаюче світло. Показник заломлення (n_d) основних глушників, які забезпечують білий колір покриття: As_2O_3 – 1,73; $ZnAl_2O_4$ – 1,90; SnO_2 – 2,04; Sb_2O_3 – 2,09; $PbAsO_4$ – 2,14; CeO_2 – 2,2; ZnS – 2,37; ZrO_2 – 2,4; Sb_2O_5 – 2,6; TiO_2 (анатаз) – 2,5; TiO_2 (рутил) – 2,7. Як видно, n_d цих сполук значно вище середнього показника заломлення емалі, який дорівнює 1,5.

Показник глушіння виражається відношенням кількості дифузно відбитого світла до загальної кількості світла, що падає [88]. Глушіння за рахунок заломлення спостерігається тоді, коли розмір часток глушника більший, ніж

довжина хвилі світла (більше 300 нм) [1]. Присутність у склі часток розміром менше 10 нм не викликає порушення оптичної однорідності скла. Частки розміром 10–50 нм викликають появу слабого розсіювання світла при збереженні достатньо високої прозорості. Частки розміром порядку 100 нм викликають помутніння та опалесценцію скла, а частки більших розмірів – інтенсивне розсіювання світла.

Схильність розплавів та стекол до кристалізації (глушіння) визначається їх складом, положенням складу на діаграмі стану та температурою. Кристалізація стекол може бути поверхневою та об'ємною. Остання розвивається, як правило, після того, як пройшла поверхнева кристалізація. Великий вплив на кристалізаційну здатність силікатних розплавів мають сполуки фтору. Фтор зменшує ступінь зв'язності кремнекисневої сітки, вбудовуючись на місця атомів кисню, що сприяє зменшенню в'язкості скломаси та підвищенню росту кристалів. Низька в'язкість стекол в температурній області кристалізації сприяє їх об'ємній кристалізації [89].

Існує декілька видів глушіння. Газове – утворення дрібних газових бульбашок під час формування скломалевого покриття при додаванні на помел відповідних газоутворювачів (глина, органічні домішки, мурашина кислота та її солі, оцтова кислота, бензин та ін.). Також до даної групи глушників можна віднести фтористі сполуки. Їх дія, як глушників, проявляється як у вигляді інтенсифікаторів кристалізації, так і за рахунок утворення газової фази. Наприклад, глушача дія CaF_2 базується на взаємодії з Na_2O при виділенні кристалів фториду натрію. За таким самим принципом відбувається глушіння кріолітом.

Глушіння за рахунок скловидної фази – утворення мікролікваційних крапель з різними коефіцієнтами заломлення. Мікроліквація має велике значення, так як є певною стадією утворення кристалів та сприяє кращій кристалізації глушників [1]. Фактором, який сприяє зародженню кристалічних центрів, може бути поява в результаті ліквідації міжфазних меж. Однак, поверхневий натяг на межі рідких фаз малий і відповідно ефект зменшення

енергії утворення центрів кристалізації також повинен бути малим [87]. При отриманні тонкодисперсних об'ємно закристалізованих стекол важливою задачею є встановлення механізму та кінетики початкової стадії фазового розділення в них. Відомо, що метастабільна ліквіація, як проміжний етап на шляху до кристалізації, більш вигідна з енергетичної точки зору, ніж стабільна кристалізація, оскільки флуктуаційна природа мікронеоднорідностей чинить суттєвий вплив на розшарування скла в передкристалізаційний період. Ліквіаційний механізм утворення зародків створює умови для рівномірної ситалізованої структури з утворенням нано- та мікророзмірних кристалічних фаз, які головним чином, визначають фізико-хімічні та експлуатаційні властивості склокристалічних матеріалів. Авторами [90] встановлено, що стекла в системі $R_2O-RO-TiO_2-P_2O_5-R_2O_3-SiO_2$ характеризуються достатньо широкими областями ліквіації. Основною причиною ліквіації в оксидних системах є електростатична силова взаємодія між іонами розплаву та пов'язане з цим прагнення катіонів-модифікаторів та катіонів-склоутворювачів до створення оточення з аніонів кисню у відповідності до координаційних чисел, які обумовлені кристалохімічними умовами. Чим більша сила поля катіону-модифікатора, тим сильніше проявляється тенденція до ліквіації. В результаті відбувається розділення силікатного розплаву на дві рідини, одна з яких збагачена іонами металів та в якій може реалізуватись достатньо мале координаційне число металу по кисню, а інша – близька за складом до чистого SiO_2 [87].

Добавки оксиду фосфору можуть стати причиною утворення мікронеоднорідностей ліквіаційного та кристалічного характеру. Передбачається, що P_2O_5 утворює мікрообласті, що сприяють появі центрів кристалізації, на яких активно кристалізується основна кристалічна фаза [91, 92]. Наприклад, авторами [93, 94] було підтверджено значну роль P_2O_5 в механізмі кристалізації одношарового білого скла. Факт швидкої кристалізації підтверджується наявністю в розплаві вже готових мікрообластей, що містять фосфор. Однією з таких мікрообластей можуть бути тугоплавкі нерозчинні сполуки, наприклад

фосфат кальцію ($3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$), який плавиться при 1810°C та не розчиняється в силікатному розплаві, що і є причиною глушіння скла. Глушінню також сприяє наявність двовалентних оксидів та відсутність або мала концентрація глинозему. При рівних концентраціях Al_2O_3 та P_2O_5 утворюються сполуки AlPO_4 , що сприяють склоутворенню [89].

Ідея несумісності кремній- та фосфоркисневих сполук була покладена в основу розробки принципово нових склокристалічних матеріалів з ліквуючою структурою. Встановлено [90], що часткова заміна оксиду бору на оксид фосфору призводить до заміни боркисневого тетраедричного елементу в сітці на фосфоркисневий при одночасній конденсації груп $[\text{BO}_3]$. Підвищення кислотності сітки внаслідок входження в неї тетраедрів фосфору обумовлює активну вбудову в сітку модифікаторів та відокремлення від неї боратної складової.

Спосіб, який найчастіше застосовується при отриманні білих покриттів – це глушіння сполуками-глушниками, які кристалізуються в процесі формування скломалевого покриття. Сутність цього методу полягає в тому, що в шихту вводять сполуки, які добре розчиняються в скломатриці при високих температурах, а потім при випалі покриттів на металі кристалізуються у вигляді самостійних фаз [1].

Кристалічні сполуки задовольняють вимогам, які висувають до глушників, якщо вони містять сильні катіони з аналогічною іону Si^{4+} напруженістю поля, однак не діють в якості решіткоутворювачів, тобто не мають координаційного числа 4. Цій вимозі відповідають діоксиди титану, цирконію, олова, церію та пентоксид сурми [4].

Діоксиди титану, цирконію та олова, що доведені до розчинення в силікатних розплавах, при охолодженні останніх часто знову легко виділяються у вигляді різних кристалічних фаз. У випадку короткої витримки ці компоненти залишаються зваженими в розплаві у вигляді нерозчинних рівномірно розповсюджених часток, надаючи склу непрозорість та білий колір. В процесі випалу виробів діоксид титану легко викристалізовується у формі рутилу та

анатазу, чим і викликається заглушеність титанових емалей. Легкість виділення рутилу з цинкових та магнієвих емалей говорить про те, що природа TiO_2 не зазнає в них суттєвих змін, тобто Ti^{4+} залишається в шестерній координації. BeO , MgO , ZnO ускладнюють перехід титану в четверну координацію, так як виступають свого роду конкурентами титану за входження в сітку скла. Складність та неможливість виділення рутилу і анатазу з багатолужних складів вказує на зниження координаційного числа частини Ti^{4+} з 6 до 4. Компонент ZrO_2 нарівні з TiO_2 має високий показник заломлення, але на відміну від TiO_2 не забарвлює скло [4, 95]. Відповідно до правила співвідношення іонних радіусів катіонів та аніонів, для іона Sn^{4+} можлива як четверна, так і шестерна координація. Однак, розмір тетраедру $[\text{SnO}_4]$ значно більший за розмір тетраедру $[\text{SiO}_4]$, тому вбудовування груп $[\text{SnO}_4]$ в кремнекисневу сітку проблематичне, тобто дуже обмежене. Більш стійка шестерна координація Sn^{4+} , тому SnO_2 легко виділяється з розплаву у вигляді кристалів каситериту [96].

Діоксид церію CeO_2 дає дещо жовтувато-білий колір. В деяких випадках кисень може відщеплюватись і CeO_2 переходить в Ce_2O_3 , при цьому забарвлення стає жовтувато-коричневим та з'являється ефект газового глушіння. Діоксид церію покращує кислотостійкість та блиск емалей. Глушники, що містять сурму, дають кремово-білий колір емалевим покриттям [4].

Складність процесу глушіння полягає в необхідності отримання визначених розмірів часток глушника 0,2–0,3 мкм, які викликають найбільш сильне глушіння. Умови для такої кристалізації утворюються у визначеному для кожної емалі інтервалі температур, що необхідно врахувати при виборі умов випалу емалі [1].

Попереднє глушіння істотно не відрізняється від основного глушіння. Воно просто підсилює основне глушіння. В якості передглушників використовують, головним чином, фториди (CaF_2 , NaF , AlF_3 , Na_3AlF_6). Показники заломлення фторидів нижчі, ніж у емалі, однак, як показує практика, попереднє глушіння є досить значимим, оскільки кристалізація цих компонентів

підсилюється газовим глушінням [88]. При використанні глушників, попереднє глушіння стало зайвим, однак, добавки фторидів залишились [4].

Наступний спосіб глушіння – за допомогою введення на помел нерозчинних в розплаві скла сполук (різні оксиди, шпінелі, глинозем, діоксид олова, нерозчинні сполуки сурми, діоксид цирконію, циркон $ZrO_2 \cdot SiO_2$, оксид церію) [1]. Прийнято вважати, що млинові добавки або зовсім не розчиняються в розплавленій емалі, або не встигають повністю розчинитись в ній за відносно короткий час випалу. Це завжди має місце у випадку діоксиду олова, а інколи також – діоксиду церію. Навпроти, метаантимонат натрію, який також вводиться при помелі в якості глушника, легко розчиняється в розплаві, та викристалізовується при його охолодженні.

До цього способу глушіння відноситься і пігментний спосіб забарвлення емалевих покриттів. При колірному глушінні барвник не розчиняється, а розподіляється в емалі, як нерозчинний рівномірно розповсюджений компонент. В цьому випадку сила глушіння також залежить від різниці показників заломлення та від ступеню дисперсності барвника (пігменту). Кольорове глушіння має ту перевагу перед забарвленням під час варіння скла, що частки пігменту, які знаходяться у склі в зваженому стані, менш чутливі до коливань складу емалі та умов випалу, ніж іони хромофорів, що входять в структуру скла. У випадку отримання пастельних кольорів до колірному глушіння часто додають біле глушіння [1, 88].

Отже, найбільш розповсюдженим видом глушіння емалевих покриттів є глушіння сполуками, які кристалізуються в процесі формування склоемалевого покриття. Не менш важливе значення має спосіб глушіння за рахунок утворення мікролікваційних крапель як самотійний вид, так і чинник, що сприяє глушінню кристалічними фазами. Обидва види глушіння є найбільш значимими для оптико-колірних характеристик яскравозабарвлених та білих емалевих покриттів. Одним із факторів, від яких залежить кінцевий колір покриття, є саме заглушеність склооснови.

1.3 Фактори, які впливають на колірні характеристики емалевих покриттів, забарвлених пігментним способом

Емалеві фрити в своїй більшості представляють собою скломатрицю, яка складається зі значної кількості компонентів. Дуже часто у фриті може бути присутня й кристалічна фаза. В емалевих покриттях склад цієї фази, що представлена глушниками, пігментами, глинистими матеріалами, тугоплавкими сполуками, може бути вельми значним. Тому при прогнозуванні властивостей емалей та покриттів варто враховувати основні положення про склоподібний та кристалічний стани [97].

До специфічних властивостей стекол відноситься відсутність визначеної температури твердіння або плавлення. Інтервал склування ($T_f - T_g$), який називається в практиці емалювання інтервалом розм'якшення, залежить від хімічного складу та швидкості охолодження скла і представляє собою характерну перехідну область, в межах якої відбувається різка зміна всіх властивостей скла [1]. Цей інтервал склування є важливим при пігментному забарвленні, оскільки деякі пігменти схильні окиснюватись при високих температурах.

Визначення в'язкісних характеристик в температурному інтервалі переходу з пластичного стану в рідкий особливо важливо при отриманні склопокриттів на основі боросилікатних стекол. Особливості впливу оксиду бору на в'язкість стекол та розплавів пов'язані з ліквацийним фазовим розділенням, що проявляється вже на стадії синтезу боросилікатних стекол та в процесі нагріву. Ліквацийне фазове розділення впливає на показник в'язкості при достатньо великому об'ємі крапельної фази (не менше 30 %), що визначається як розміром ліквацийних неоднорідностей, так і їх кількістю. Еквімолярна заміна B_2O_3 на Na_2O створює передумови для переходу бору в четверну координацію, а також до суттєвого зменшення долі трьохкоординованого бору і, як наслідок, для зниження схильності до ліквацийного розділення [98]. Це в свою чергу також

призведе до підвищення хімічної стійкості, оскільки емалі, в яких бор в потрібній координації, хімічно нестійкі.

В'язкість силікатних емалей залежить від міцності хімічних зв'язків між частками речовини та від ступеню зв'язності кремнекисневого каркасу. Зі збільшенням в складі оксидів лужних металів зменшується їх в'язкість. В склі з'являються немостикові атоми кисню, які знижують цілісність каркасу, зростає доля зв'язків $Me-O$ ($Me-Li, Na, K$), міцність яких в декілька разів поступається міцності $Si-O$. З лужних катіонів найбільш різко знижують в'язкість іони літію. В ряду $MgO-CaO-BaO$, де кожен наступний оксид діє більш сильніше, ніж попередній, найбільш інтенсивно знижує в'язкість оксид барію [89].

Вивчення оптико-колірних властивостей обмежується вимогами, які пред'являють до емалей по відношенню до заглушеності, блиску покриттів та кольору фрити [1, 88]. Явище блиску ґрунтоване на направленому відбитті світла від гладкої поверхні. В основі цього явища лежать складні фізико-хімічні процеси. Відбиття світла залежить від коефіцієнту заломлення емалі, тому компоненти, які підвищують коефіцієнт заломлення (BaO , TiO_2 та кремнефториди), посилюють блиск, що визначається станом поверхні емалевого покриття [4]. Величина та вид дзеркальної складової характеризує гладкість оптичного профілю поверхні та коефіцієнт заломлення (щільність) середовища, що відбивається. Дзеркальна складова буде тим більша, чим більший кут падіння променю [1]. Негладкі та шорсткі поверхні посилюють дифузне розсіювання та знижують відбиття. При впливі агресивних середовищ на емалі завжди знижується блиск покриттів. Зменшення блиску є чутливим індикатором впливу кислот.

Як відомо [99–106], людина сприймає коливання з довжинами хвиль від 380 до 780 нм, і як наслідок, утворюється враження різноманітних кольорів: червоного (780–620 нм); помаранчевого (620–590 нм); жовтого (590–560 нм); жовто-зеленого (560–530 нм); зеленого (530–500 нм); блакитного (500–480 нм); синього (480–440 нм) і фіолетового (440–380 нм).

Всі кольори розділяють на дві групи – ахроматичні та хроматичні. До ахроматичних відносяться білі, чорні та сірі кольори. Всі інші є хроматичними. Покриття, які мають ахроматичний колір, володіють невибіркоvim відбиттям або пропусканням променю, що на них падає, тобто вони в рівному ступені відбивають або пропускають випромінювання всіх довжин хвиль видимої частини спектру. Точного розмежування між білими та сірими, а також сірими та чорними кольорами не існує. Орієнтовно білі поверхні мають коефіцієнт відбиття понад 60%, чорні – менше 10% [104]. Будь який колір зі зниженою яскравістю наближується до чорного [105].

У відповідності до міжнародної системи вимірювання кольору (МКО) передбачено [106], що кожний хроматичний колір характеризується трьома колориметричними величинами: чистотою (P), колірним тоном (λ), яскравістю (B), або світлотою (L). Яскравість визначається для характеристики кольору тіл, що світяться, світлота (або відносна яскравість) – для характеристики кольору тіл, що не світяться. Світлота – характеристика, відповідно до якої поверхня сприймається дифузно відбитою або пропускає більшу чи меншу частку падаючого світла. Колірний тон характеризує якість кольору, що визначається довжиною світової хвилі та дає назву кольору. Чистота – колориметрична величина, що показує ступінь вираження колірного тону в даному кольорі [106, 107].

На всі емалеві покриття, незалежно від методу отримання відповідного кольору, розповсюджуються закономірності спектрального поглинання. Між іонним, молекулярним та колоїдним забарвленням з точки зору фізичного кольорознавства відмінностей не існує [4]. Існує також метод реакційного формування кольору – це метод отримання виробів, при якому процес виробництва емалевого склопокриття поєднується з хімічною реакцією корегуючих домішок, в результаті чого кінцевий продукт стає забарвленим [108]. В більшості випадків на емальовальних підприємствах для створення виробу певного кольору, використовують для забарвлення керамічні пігменти [7].

Пігментами називають забарвлені дисперсні сполуки, які нерозчинні в дисперсійних середовищах та здатні утворювати з емалями декоративно-захисні покриття [106]. Їх додають в емалевий шлікер на помел у кількості 2-10 мас.ч, в залежності від кольору пігменту та призначення емалі [7].

Кінцевий колір покриттів залежить не тільки від кольору та дисперсного стану пігменту. Велику роль грає заглушеність самої склооснови: чим більша заглушеність, тим нижча яскравість та більша світлота емалі [1].

Дисперсний стан пігментів принципово визначає технічні функції пігментів (колір, непрозорість та ін.) [98]. Відтінок склошару можливо регулювати зміною розмірів часток пігменту – чим вони менші, тим світлішим виходить колір емалевого покриття. Оптимальний розмір часток складає 1–5 мкм. При цьому значну роль грає також розмір зерен фрити, який має бути в межах 45–75 мкм [4].

Інтенсивністю, або забарвлюючою здатністю називається здатність кольорових пігментів передавати при змішуванні свій колір іншим пігментам. При змішуванні хроматичного пігменту з білою заглушеною емаллю інтенсивність виражає здатність хроматичного пігменту надавати покриттю свій колірний тон з тією або іншою насиченістю кольору. При змішуванні з іншим хроматичним пігментом насиченість впливає на результуючий колірний тон покриття.

Криюча здатність – це здатність пігменту при рівномірному нанесенні на поверхню робити невидимим колір останньої аж до повного зникнення різниці за світлотою між ними. Інтенсивність та розбілювальна здатність майже не пов'язані з іншими технічними властивостями пігментів, якщо не враховувати кореляції, що часто спостерігається між інтенсивністю та криючою здатністю: з підвищенням інтенсивності пігменту, як правило, збільшується і криюча здатність. Однак, інтенсивність та розбілювальна здатність є важливими характеристиками пігментів, що визначають економічність виробництва пігментних композицій [99].

В теперішній час основою всіх керамічних барвників слугують синтетичні жаростійкі пігменти у вигляді оксидів металів та їх з'єднань, алюмінатів та силікатів типу шпінелей ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), вілемітів ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$), гранатів ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), твердих розчинів типу корундів (Al_2O_3), силіманітів ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) або міцних сполук фосфатів, сфенів ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$), бадделеїтів (ZrO_2), вольфраматів ($x\text{Me}_2\text{O} \cdot y\text{WO}_3$) та цирконів ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$). Поява великої кількості різноманітних керамічних барвників викликала необхідність їх раціональної класифікації. До теперішнього часу найбільш досконалою є класифікація С.Г. Туманова [109], в основу якої покладено особливості кристалічної структури мінералів. Використання структурного признаку дозволило створити багато різноманітних керамічних пігментів та значно розширити їх палітру. Крім того, використання такого класифікаційного принципу відкрило широкі можливості направленої синтезу пігментів різноманітних кольорів [99].

З точки зору експлуатації для емальовальної галузі промисловості найбільш важливими факторами при виборі пігментів є їх термостійкість, необхідна кількість та кінцевий колір виробу.

Кольорове глушіння має ту перевагу перед забарвленням під час варки, що частки пігменту, які знаходяться в склі у нерозчинному рівномірно розповсюдженному стані, менш чутливі до коливань складу та умов випалу, ніж забарвлюючі іони, що входять в структуру скла. У разі іонного забарвлення колір покриття піддається впливу основного складу скла. При кольоровому глушінні частина пігменту завжди розчиняється у склі та надає йому той чи інший колір, що залежить від координаційного числа, ступеню іонізації, валентності та розчинності. Цей колір поєднуються із забарвленням, що викликане безпосередньо частками пігменту, які не розчинились у розплаві [88]. Пігменти, які містять в своєму складі Fe_2O_3 найчастіше мають схильність до розчинення у склі. З цією ж метою для червоних емалей у шихту додають фториди та зменшують вміст Al_2O_3 . Кадмієві пігменти потребують особливих,

багатих кремнеземом фрит. Окиснення пігменту в емалях, що містять фтор (легкоплавкі), подавляється [4].

Таким чином, основними факторами, які впливають на оптико-колірні характеристики покриттів є склад склооснови, який чинить дію на заглушеність і блиск емалевих покриттів, а також склад, забарвлююча здатність і дисперсний стан керамічних пігментів. Крім того важливим чинником є взаємодія пігменту із розплавом емалі та повітряним середовищем печі під час випалу покриттів.

1.4 Проблеми отримання білих титанових емалей із стабільними оптико-колірними характеристиками

Склоемалі, що містять у своєму складі діоксид титану, займають важливе місце в емальовальній галузі промисловості та широко застосовуються для емальовання сталевих посуду і санітарно-технічних виробів. Вимоги до якості емальованого посуду постійно підвищуються як щодо відношення до естетичних властивостей, так і щодо використання шкідливих компонентів в складі емалей. Сучасний рівень знань в області склоподібного стану дозволяє в значному ступені прогнозувати властивості емалі за її хімічним складом. Однак це не стосується склокристалічних покриттів на основі емалей, що містять діоксид титану, оскільки отримання цих матеріалів базується на принципах направленої кристалізації, що обумовлює утворення в результаті термообробки вихідного скла двох- або багатофазної структури [110].

Однак, титанові емалі мають ряд недоліків: чутливість до режиму плавки, схильність до забарвлення оксидами заліза та хрому, що входять до складу сировинних матеріалів, недостатню хімічну стійкість для ряду виробів, а також нестабільність білого кольору покриттів при тривалій витримці виробів в печі або перевипалі у виробничих умовах. Останнє пов'язано з дією забарвлюючих оксидів і переходом TiO_2 з анатазної в рутильну форму. При дії сильних відновників, наприклад CO , TiO_2 при 800°C переходить в Ti_2O_3 , що забарвлений в сірий колір [88]. При випалі емалевих покриттів необхідна кристалізація TiO_2 у

вигляді анатазу, що володіє рівномірною дрібнокристалічною структурою. При кристалізації рутилу виділяються крупні, нерівномірно розташовані кристали жовтого кольору, що володіють підвищеною забарвлюючою здатністю [1]. Виділення анатазу у вигляді сфероїдальних кристалів (0,17–0,22 мкм) [6] починається при температурі вище 600°C та стає особливо інтенсивним в інтервалі температур 620–720°C. Завдяки малим розмірам кристалів анатазу покривна емаль має блакитний відтінок. Величина часток залежить від концентрації TiO_2 в розплаві: чим вищий вміст діоксиду титану, тим розміри часток менші [1, 88].

Анатаз кристалізується разом з рутилом та при температурі вище 800°C переходить у рутил. Цей перехід не є поліморфним перетворенням, а є результатом переходу анатазу в розплав та послідовним виділенням з нього у вигляді кристалів рутилу (0,25–0,4 мкм) [6], які ростуть на первинних матричних зародках цього різновиду діоксиду титану [1]. Знаходячись в розплаві TiO_2 з оксидами натрію та кремнію утворює безкольорову прозору сполуку $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ склоподібного стану. При цьому титан не є сіткоутворювачем, а послаблює сітку скла. Цим можна пояснити зменшення температури розм'якшення та в'язкості скла. В силікатних розплавах при високих температурах розчиняється більше 30% TiO_2 , в твердому стані скла розчинність складає 8% та більше [88].

При збільшенні в покриттях вмісту рутилу, в його кристалічній решітці легко та міцно закріплюються оксиди заліза та хрому. Спільно з TiO_2 вони утворюють забарвлені сполуки $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ та $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ [1, 88]. Це і є основною причиною утворення жовтизни покриття. Ці забарвлюючі компоненти в більшості випадків присутні як домішки в вихідних сировинних матеріалах, переважно в піску.

Титанові емалі також дуже чутливі до хромвмісних забруднень із сировинних матеріалів або з пічної атмосфери, особливо при одночасному присутності сульфатів. При місцевих забрудненнях хромом (наприклад, окалиною з жаростійкого устаткування випалювальних печей) може змінитися

забарвлення навіть у емалей, заглушених анатазом. Для запобігання змін забарвлення рекомендується крім недопущення місцевих перегрівів хромвмісних конструкцій печей періодичне видалення окалини з устаткування.

Склад титанових емалей чинить надзвичайно великий вплив на їх глушіння. Оксиди лужних металів підвищують розчинність TiO_2 і перешкоджають його кристалізації. В розплаві простих силікатів натрію діоксид титану починає виділятися в якості первинної кристалічної фази в тому випадку, коли вміст TiO_2 перевищує молярний вміст Na_2O . Введення до складу емалі сполук алюмінію, бору, фосфору знижує розчинність діоксиду титану і він починає викристалізовуватися вже при меншому його вмісті в розплаві.

Кремовий відтінок емалевих покриттів може з'явитись при низькому вмісті B_2O_3 , а блакитний – при підвищеному вмісті K_2O , B_2O_3 , ZnO та MgO [1].

Високу ступінь білизни покриттів можна отримати шляхом регулювання співвідношення первинно утворених фаз анатазу та рутилу за рахунок зниження температури випалу, а також введенням P_2O_5 , Al_2O_3 , іонів As^{5+} , N^{5+} , S^{6+} , Se^{4+} . Переходу анатазу в рутил перешкоджає також високий вміст борного ангідриду та зниження кількості лужних оксидів [1, 6].

Білизна титанових емалевих покриттів збільшується при заміні оксидів натрію та калію оксидами літію. В цьому випадку заглушеність забезпечується за рахунок утворення кристалів титанату літію [1, 111]. Також в роботах [86, 111] встановлено, що часткове заміщення оксидів натрію або калію оксидом літію підвищує кислотостійкість емалей та сприяє кристалізації анатазу при випалі покриттів.

Оксид барію надає емалі ряд цінних властивостей, в тому числі високий показник заломлення та блиск. Він є добрим замінником бору, тому що діє як плавень та одночасно знижує теплове розширення емалі [88]. Зниження таким чином в'язкості сприяє більш швидкій кристалізації анатазу.

Вплив добавки оксиду фосфору на структуру ближнього та дальнього порядку силікатних розплавів та стекол, тобто на нанорівні, може бути значним. Це пов'язано перед усім зі складним характером взаємодії P_2O_5 з основним

сіткоутворювачем SiO_2 , а також з Al_2O_3 та модифікаторів сітки. При цьому фосфор може вбудовуватись в силікатний каркас або утворювати фазові неоднорідності [112]. Як вже відмічалось [90–94], на цих неоднорідностях може кристалізуватись TiO_2 .

Для приготування титанових емалей вважається придатним діоксид титану таких марок: Т-Н, Т-М, Т-1, Т-2. У діоксиді титану цих марок міститься 97,5–98,0 % TiO_2 , в продукті марки Т-Н – не більше 0,15% оксиду заліза, а в трьох інших вміст останнього не регламентується. В якості домішок в діоксиді титану присутні: кремнезем, оксиди кальцію і магнію.

Титанову емаль краще випалювати нижче 850°C , інакше покриття набуває жовтуватий відтінок. Тому, при випалі титанової емалі для кожного виду деталей потрібно підібрати оптимальний режим, якого необхідно суворо дотримуватися. Тривалість випалу в камерних печах залежить від загальної ваги одночасно завантажених деталей. Для однієї садки вона складає в середньому 2–4 хв. При випалі у конвеєрних печах для кожного типу деталей дослідним шляхом підбирають оптимальну швидкість конвеєра та температурний режим у зонах печі [113].

У зв'язку з відміченим представляється інтерес дослідження впливу різного співвідношення основних та допоміжних компонентів в емалях при синтезі легкоплавких титанових емалей, з урахуванням правильно підбраного температурного режиму випалу.

1.5 Вплив модифікуючих додатків на процес кристалізації скла

Процес кристалізації скла супроводжується фазовими перетвореннями, параметри яких (температури переходів, кількість утворених кристалічних фаз та ін.) мають важливе значення при синтезі закристалізованих поверхонь, визначаючи режим їх термообробки і в кінцевому рахунку властивості цих матеріалів. Відповідно, впливаючи на фазові перетворення в процесі

кристалізації, можна в значному ступені регулювати фазовий склад та властивості склокристалічних матеріалів [114].

Аналіз патентів та авторських свідоцтв (ДОДАТОК А, табл. А.1-А.4) показав, що значна кількість емалей мають в своєму складі малі добавки певних оксидів. Переважно це елементи змінної валентності (Cr, Mn, Fe, Co), які зазвичай додають для поліпшення легкоплавкості або створення певного забарвлення, однак це стосується переважно кольорових емалей. Проте, при аналізі відмічено також присутність як в кольорових емалях, так і в білих, незначної кількості компонентів (0,02–1,5 мас.%), які можна віднести до каталізаторів кристалізації (Li_2O , ZrO_2 , ZnO , CeO_2 , MoO_3).

Хід каталізованої кристалізації скла, вид кристалічних фаз, що утворилися, та їх вміст обумовлюються хімічним складом, каталітичним додатком та умовами термообробки. Відомо модифікуючу дію в твердофазових реакціях невеликої кількості деяких сполук, введення яких суттєво змінює температуру утворення фаз, їх вміст, структуру кристалічних зерен та ін. В ряді випадків присутність сторонніх компонентів викликає зміни виду проміжних метастабільних фаз або стабілізацію кристалічної фази, утворення якої неможливо у відсутності домішки [114].

Під малими модифікуючими добавками розуміється незначна кількість ведених до складу компонентів, приблизно 1,5 мол.%. При збільшенні концентрації катіонів починають проявлятися їх індивідуальні властивості та особливості положення в структурі скла: дія модифікаторів (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} та ін.) та склоутворювачів (B^{3+} , P^{5+}) різко відмінна. Введені оксиди в цьому випадку можуть самі утворювати кристалічні фази (титанати, алюмінати). При цьому відповідно зменшується вміст основних кристалічних фаз.

За характером впливу на кристалізаційну здатність титанвмісних стекол малі добавки можна розділити на дві групи: модифікуючі оксиди лужних та лужноземельних металів, які знижують вихід рутилу при майже постійній кількості алюмотитанатів, та склоутворюючі оксиди, а також оксиди проміжного

типу, в першу чергу перехідних елементів, які інтенсифікують виділення рутилу зі скла.

Подібна різниця впливу окремих катіонів обумовлюється двома причинами: їх впливом на структуру скла та можливістю вбудовуватись в структуру кристалічних фаз [115].

При малих концентраціях катіонів вирішальну роль грають не їх індивідуальні властивості, а близький за характером вплив на структуру скла та кристалів. Впровадження катіонів в структуру викликає диспропорціонування сил зв'язку, появу «дефектних» часток з нееквівалентними зв'язками, наявність яких може бути причиною як інтенсифікації виділення кристалічних фаз, так і їх стабілізації або розпаду [115].

Використання малих додатків на процес кристалізації скла є сильним засобом впливу на фазовий склад, структуру та властивості емалевих покриттів, одним зі способів управління процесом кристалізації скла.

1.6 Висновки, задачі та вибір напрямку досліджень

Сучасний стан розвитку емальовальної галузі промисловості дозволяє отримувати велику кількість емальованих виробів, які відрізняються не лише асортиментом, але і кольором. Колір, в тому числі і білий, є одним з найважливіших показників естетичності продукції, а розвиток промисловості потребує постійного покращення якості емальованих виробів, розширення асортименту і колірної гами скломалей.

Літературний та патентний аналіз показав, що основою для синтезу безфтористих і малофтористих яскравозабарвлених та білих емалей є система $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

В практиці емальовання, як відомо, широко використовують фторвміщуючі забарвлені та білі склопокриття, що є шкідливими як для здоров'я людини, так і для навколишнього середовища. Виключення зі складів фтористих сполук в першу чергу викликає підвищення температури варки фрит та випалу емалей.

Для поліпшення економічного та екологічного стану підприємств з виробництва емальованих виробів необхідно розробити або вдосконалити існуючі легкоплавкі склади емалей.

Для отримання яскравозабарвлених склопокриттів доцільніше використовувати керамічні пігменти. Кольорове глушіння пігментами має значну перевагу перед іонним забарвленням, оскільки частки пігменту знаходяться в склі у вигляді нерозчинених рівномірно розподілених часток і є менш чутливі до коливань складу та умов випалу, ніж забарвлюючі іони.

Як для яскравозабарвлених, так і особливо для білих емалевих покриттів, особливу увагу привертає вибір методу глушіння емалі. Основним глушником в сучасних емалях є діоксид титану у формі анатазу або рутилу. Для білих титанових склопокриттів найбільш бажаним є кристалізація титану у формі анатазу, що надає покриттю блакитний відтінок. Це можливо досягти варіюванням основних та допоміжних компонентів в складі емалей та зниженням 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 змінюватись повільніше, процес переходу анатазу в рутил буде протікати з меншою швидкістю. Одним із компонентів, які позитивно впливають на цю характеристику, є оксид калію.

Використання малих додатків деяких компонентів на процес кристалізації скла є суттєвим засобом впливу на структуру, фазовий склад та властивості емалевих покриттів, одним зі способів управління процесом кристалізації скла.

Основним напрямом створення білої титанової емалі без фтору, або з незначним його вмістом, є коригування складів фтористих емалей, що використовуються на даний момент в емальованій галузі промисловості зі збереженням або покращенням технологічних властивостей емалевих фрит, а також оптичних та експлуатаційних властивостей покриттів.

У зв'язку із зазначеним, 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 господарчо-побутового призначення.

В роботі дослідження були спрямовані на вирішення наступних задач:

- встановити закономірності впливу колірних характеристик керамічного пігменту та показника заглущеності (КДВ, %) на оптико-колірні характеристики дослідних безфтористих емалевих покриттів;
- вивчити процеси, які відбуваються при випалюванні склопокриттів з червоним та жовтим пігментами, які не вміщують фтор, у зрівнянні з відомими виробничими фтористими емаллями;
- виявити залежності оптико-колірних властивостей емалевих покриттів, забарвлених красним та жовтим пігментами, від співвідношення компонентів базової натрійборосилікатної системи в безфтористій емалі;
- виявити залежності оптико-колірних властивостей емалевих покриттів, забарвлених червоним пігментом, від співвідношення в складах емалевих фрит SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , TiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 та CaO ;
- встановити за допомогою електронної мікроскопії, рентгенофазового та диференціально-термічного аналізів вплив на зміну мікроструктури стекол, при введенні в їх склад модифікуючого додатку Fe_2O_3 в невеликій кількості;
- дослідити сумісну дію невеликої кількості модифікуючих додатків Fe_2O_3 і MnO_2 на фізико-хімічні властивості та структуру безфтористих емалей, процеси формування склошару та температуру випалу емалевих покриттів і їх оптико-колірні характеристики;
- дослідити дію введеної невеликої кількості модифікуючих додатків Li_2O та BaO , а також додаткового вмісту K_2O в основний склад малофтористої титанової емалі на її розтічність і оптичні характеристики покриттів;
- вивчити вплив на глушіння білих титанових емалевих покриттів малих додатків каталізаторів кристалізації ZrO_2 , ZnO та MoO_3 ;
- розробити склади безфтористих і малофтористих яскравозабарвлених та білих емалевих покриттів з визначеними характеристиками та провести їх випробування у виробничих умовах.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ЕМАЛЕВОГО СКЛА І ПОКРИТТІВ

2.1 Характеристика сировинних матеріалів, варка емалей, приготування шлікерів та випал емалевих покриттів

Шихти модельних емалей готували з тонкомолотого кварцового піску і хімічно чистих матеріалів марки «ч» та «хч», а емалей з матеріалів технічної чистоти. Варка дослідних стекол проводилася в електричній печі з карбідкремнієвими нагрівачами у шамотних тиглях при температурі 1250–1280°C з послідуною грануляцією розплав у воді. Готовність емалевих стекол перевіряли пробами на нитку і коржик.

Помел дослідних фрит здійснювався в фарфорових барабанах, до повного проходження через сито №02, на 100,0 мас.ч. фрити з додаванням відповідних додатків за рецептами, наведеними в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Рецепти помелу шлікерів для дослідних склоемалевих покриттів

Матеріали	Розкладка на помел, мас.ч	
	для кольорових покриттів	для білих покриттів
Фрита	100,0	100,0
Сечовина	0,5	-
Борна кислота	0,2	-
Кремнефтористий натрій	0,5	-
Нитрит натрію	0,1	0,2
Глина часов-ярска	4,0	6,0
Пігменти	4,0–8,0	-
Хлорид калію	-	0,2
Вода, мл	40,0	40,0

Отримані шлікери піддавали старінню протягом 24 годин, а потім наносили на попередньо заґрунтовані металеві пластинки та випалювали в муфельній печі при температурі 780–850°C.

В виробничих умовах на ТОВ «Новомосковський посуд» емалі варили в обертових печах періодичної дії при температурі 1250–1300°C з подальшою грануляцією на воду. Виробничий випал емалевих склопокриттів проводили в електричних конвеєрних печах за діючими на підприємстві режимами при максимальній температурі 850°C.

2.2 Термодинамічні розрахунки та дослідження структури емалевого скла та покриттів

Термодинамічні дані наведені в [116–120]. При проведенні термодинамічних розрахунків зміна енергії Гіббса хімічних реакцій від температури розраховували з урахуванням постійної інтегрування [120].

Електронномікроскопічні дослідження поверхні сколу стекол проводили за допомогою растрового електронного мікроскопу РЕМ-106І [121] після протравлення 2% HF протягом 40 секунд.

Мікрознімки поверхні розплавленого емалевого шару в момент нагріву знімали за допомогою стереоскопічного мікроскопу МБС-10 [122].

Комплексний термічний аналіз емалевих фрит та керамічних пігментів здійснювали на дериватографі Q-1500D системи Ф. Паулік, Н. Паулік, Н. Ердей в інтервалі температур 20–1000°C при швидкості підйому температури 10 °C/хв [123].

Рентгенофазовий аналіз порошків емалевих фрит здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 в $\text{Cu}_{K\alpha}$ випромінюванні. Ідентифікацію кристалічних фаз проводили за допомогою рентгенографічної картотеки та довідкових даних [124, 125].

2.3 Визначення фізико-хімічних властивостей емалевих стекол та покриттів

Кристалізаційну здатність стекол та емалей вивчали політермічним методом в градієнтній печі в інтервалі температур 500–900°C [126] та оцінювали за допомогою шкали (рис. 2.1).

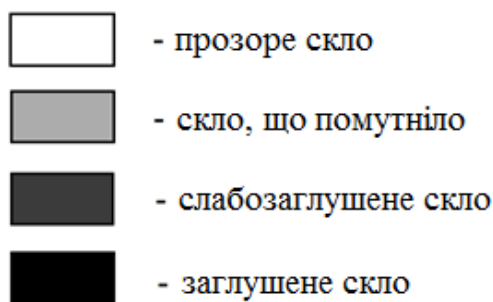


Рис. 2.1 – Шкала якісної оцінки кристалізаційної здатності дослідних стекол

Фізико-хімічні властивості емалевих стекол і покриттів визначали за допомогою стандартних загальноприйнятих методик:

- водостійкість стекол і фрит – за ГОСТ 10134.1-82 [127];
- розтічність емалей – за ГОСТ 24405-80 [128];
- температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) та температуру початку розм'якшення (ТПР) – на автоматичному кварцовому дилатометрі ДКВ-5А [129];
- коефіцієнт дзеркального відбиття покриттів вимірювали на блискомірі ФБ-2 [130];
- колірні характеристики: коефіцієнт дифузного відбиття (КДВ), координати кольору (X, Y, Z) та колірності (x, y) на компараторі кольору КЦ-3 відносно джерела світла А [131], а також чистоту кольору (Р) та колірний тон (λ) за графіком МКО [104]. Ступінь жовтизни (G, %) визначали за допомогою координат кольору (X, Y, Z) при джерелі світла С [132–134].

2.4 Математичне планування експерименту

На даний час є перспективним вивчення залежності фізико-хімічних властивостей та оптико-колірних характеристик покриттів від складів емалей, які знаходяться в локальних ділянках діаграми. Вивчення локальної області на діаграмі може бути представлено в вигляді правильного або неправильного симплексу.

У роботі використовували симплекс-решітчастий та симплекс-центроїдний методи планування експерименту. Обробку експериментальних даних проводили на ЕОМ з використанням методів математичної статистики, згідно [135].

Для побудування математичної моделі «склад-властивості», яка включає всі компоненти системи, по плану Шеффе 4-го порядку, використовували загальну формулу (2.1):

$$\begin{aligned} \hat{y} = & \sum_{1 \leq i \leq q} b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} b_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j < q} b_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \\ & + \sum_{1 \leq i < j < q} b_{ij} x_i x_j (x_i - x_j)^2 + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} b_{ijk} x_i^2 x_j x_k + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} b_{ijk} x_i x_j^2 x_k + \\ & + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} b_{ijk} x_i x_j x_k^2 + \sum_{1 \leq i < j < k < l \leq q} b_{ijkl} x_i x_j x_k x_l \end{aligned} \quad (2.1)$$

За симплекс-центроїдним планом експериментальні точки розташовані у вершинах та центрі тетраедру, а також по центру ребер та граней. При цьому поліноми, містять стільки ж коефіцієнтів, скільки точок в плані, а для q -компонентів суміші мають вигляд (2.2):

$$\hat{y} = \sum_{1 \leq i \leq q} b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} b_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} b_{ijk} x_i x_j x_k + b_{12 \dots q} x_1 x_2 \dots x_q \quad (2.2)$$

Обробку отриманих експериментальних даних проводили за допомогою комп'ютерних розрахункових програм, розроблених на кафедрі ХТКС:

- програма для побудування математичної залежності «склад-властивість» згідно поліномам Шеффе відповідного порядку;
- програма для побудування математичної залежності «склад-властивість» за методом найменших квадратів.

Обробка лінійного плану експерименту проводилась за допомогою програми Microsoft Office Excel з отриманням апроксимованої кривої (за поліномом 2-го ступеню).

За допомогою програми для аналізу даних StatGraphics були розраховані стандартні помилки всіх дослідів, що приводяться в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Значення стандартних помилок дослідів

Дослідні властивості	Тип покриття	
	Кольорове	Біле
Розтічність, мм	2,9	2,9
Водостійкість, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0,1	0,1
ТКЛР, $10^7 \cdot \text{град}^{-1}$	5,9	-
ТПР, °С	7,9	-
КДВ, %	3,7	2,7
КДЗВ, %	5,5	5,5
Ступінь жовтизни, %	-	1,9
Колірний тон червоних покриттів, нм	18,0	-
Колірний тон жовтих покриттів, нм	2,0	-
Чистота кольору, %	2,0	-
Світлота покриттів, %	1,9	-

Кожен експеримент містить елемент невизначеності внаслідок обмеженості експериментального матеріалу. Постановка повторних дослідів не дає повністю співпадаючих результатів, тому що завжди існує помилка досліду (помилка відтворюваності). Помилку оцінювали по паралельним дослідом, які відторювали, по можливості, в однакових умовах кілька разів. Значення отриманих помилок враховувались при побудові залежностей «склад–властивості».

РОЗДІЛ 3

РОЗРОБКА СКЛОСНОВИ ДЛЯ ЯСКРАВОЗАБАРВЛЕНИХ ЕМАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ

3.1 Вплив співвідношення оксидів базової натрійборосилікатної системи на оптико-колірні характеристики емалевих покриттів

У повсякденному житті можна часто почути словосполучення «насиченість кольору». Максимально насичені – це кольори спектру та пурпурного ряду (неспектральні). Кольори з сильно виявленою хроматичністю називають насиченими. Малонасичені – це кольори, які “розбавлені” в тій чи іншій мірі ахроматичними (блідозелений, темно-червоний, сіро-синій) [107]. В емалювальній галузі промисловості прийнято кольорові покриття називати темнозабарвлені, світлозабарвлені (пастельні тони) та яскравозабарвлені. Така класифікація оснований 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 ступеню “розбавлення” кольору білим, чорним або сірим [105]. Взявши 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 характеризуватись чистотою кольору понад 30%; при менших значеннях P покриття будуть світло- або темнозабарвленими [136, 137].

Легкоплавкість емалей при відсутності фтору, як показав аналіз патентної літератури (рис.1.1), досягається підвищенням в емалях вмісту Na_2O і B_2O_3 та зменшенням SiO_2 . Отримання яскравозабарвлених емалей, які не вміщують фтор є на сьогоднішній час актуальною, але й досить складною задачею. Наприклад, на ТОВ «Новомосковський посуд» виготовляють паралельно ґрунтові фрити, які

містять фтор, а також аналогічні їм безфтористі емалі. Але для отримання яскравозабарвлених покриттів склоосновами є фтористі емалі ЕСП-210 та 210н, які вміщують відповідно 2,3 та 0,9 мол.% F [7]. В шлікер додається 8–10 мас.% дорогокоштуючого пігменту, покриття випалюють в конвеєрній печі при максимальній температурі 850°C. Як слідує із аналізу технічної літератури та практичного виробничого досвіду, найбільш проблемно отримати покриття червоного кольору на основі червоного пігменту CdS·nCdSe. В першу чергу, у зв'язку з нестабільністю кольору виробів, на яку впливають різноманітні фактори: якість пігменту, коливання температурного режиму випалу, склад атмосфери пічного простору та ін.

На основі попередніх досліджень [42], проведених на кафедрі ХТКС ДВНЗ УДХТУ, в якості вихідної безфтористої склооснови для яскравозабарвлених емалевих покриттів вибрали склад, який розміщується (рис. 1.1) в найбільш «заселеній» складами емалей області натрійборосилікатної системи, причому сума основних компонентів Na₂O, B₂O₃ і SiO₂ складає 83,0 мол.% (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Хімічний склад дослідних склооснов, мол %

Номери склооснов	План в псевдокомпонентах			Оксиди, мол.%								
	X1(Na ₂ O)	X2(B ₂ O ₃)	X3(SiO ₂)	Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Всього
1	0,75	0	0,25	22,0	11,0	50,0	2,9	2,5	7,4	2,1	2,1	100,0
2	0,5	0,25	0,25	20,0	13,0	50,0	2,9	2,5	7,4	2,1	2,1	100,0
3	0,25	0,5	0,25	18,0	15,0	50,0	2,9	2,5	7,4	2,1	2,1	100,0
4	0	0,75	0,25	16,0	17,0	50,0	2,9	2,5	7,4	2,1	2,1	100,0
5	0	0,5	0,5	16,0	15,0	52,0	2,9	2,5	7,4	2,1	2,1	100,0
6	0	0,25	0,75	16,0	13,0	54,0	2,9	2,5	7,4	2,1	2,1	100,0
7	0	0	1	16,0	11,0	56,0	2,9	2,5	7,4	2,1	2,1	100,0
8	0,5	0	0,5	18,0	11,0	54,0	2,9	2,5	7,4	2,1	2,1	100,0
9	0,25	0	0,75	20,0	11,0	52,0	2,9	2,5	7,4	2,1	2,1	100,0
10вих	0,25	0,25	0,5	18,0	13,0	52,0	2,9	2,5	7,4	2,1	2,1	100,0
11	1	0	0	24,0	11,0	48,0	2,9	2,5	7,4	2,1	2,1	100,0
12	0,75	0,25	0	22,0	13,0	48,0	2,9	2,5	7,4	2,1	2,1	100,0
13	0,5	0,5	0	20,0	15,0	48,0	2,9	2,5	7,4	2,1	2,1	100,0
14	0,25	0,75	0	18,0	17,0	48,0	2,9	2,5	7,4	2,1	2,1	100,0
15	0	1	0	16,0	19,0	48,0	2,9	2,5	7,4	2,1	2,1	100,0
16	0,417	0,166	0,417	19,3	12,4	51,3	2,9	2,5	7,4	2,1	2,1	100,0

У відповідності з планом Шеффе 4-го порядку з інтервалом 2,0 мол.% в складі вихідної склооснови (склад №10) змінювався вміст основних компонентів

натрійборосилікатної системи, мол.‰: Na_2O – 16–24; B_2O_3 – 11–19; SiO_2 – 48–56. Вміст решти компонентів: TiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , CaO і P_2O_5 – залишався на постійному рівні – 17,0 мол.‰ (табл. 3.1, рис. 3.1).

Для порівняння якості та оптико-колірних характеристик паралельно проводили дослідження також із виробничими фритами 210 та 210н (табл. 3.2). На їх основі отримують яскравозабарвлені покриття в виробничих умовах [7].

Таблиця 3.2 – Склади виробничих фтористих склоемалей (мас.‰)

Номери склооснов	Оксиди, мас.‰								
	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	CaO	TiO_2	K_2O	F	Всього
210	48,6	11,6	17,6	9,7	4,9	-	-	7,6	100,0
210н	51,0	14,0	17,0	4,7	2,3	6,0	2,0	3,0	100,0

Варку дослідних емалей здійснювали в лабораторних умовах в електричних печах з карбідкремнієвими нагрівачами при температурі 1250–1270°C протягом 90–120 хв. Готовність емалей визначали пробами на «нитку» та «коржик». Проба на «коржик» стекол 4, 14 та 15 (найбільший вміст B_2O_3) засвідчила про їх значну заглушеність (рис. 3.1). Склоемалі 1, 11 та 12 (найбільший вміст Na_2O) були майже прозорими з незначною опалесценцією; інше скло мало середню заглушеність.

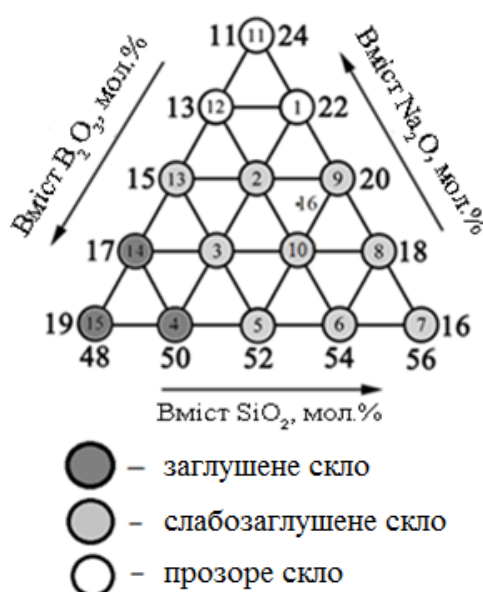


Рис. 3.1 – Вміст базових компонентів (мол.‰) та характеристика глушіння дослідного скла

Для дослідних емалей визначали експериментальним шляхом за стандартними методиками такі властивості (табл. 3.2): температурний коефіцієнт лінійного розширення та температуру початку розм'якшення дилатометричним методом, водостійкість зерновим методом, розтічність методом розтікання каплі.

Відомо [95], що фториди, як правило, знижують в'язкість розплавів стекол і температуру початку розм'якшення та збільшують температурний коефіцієнт лінійного розширення.

Як видно з приведених даних (табл. 3.3), значення таких властивостей як ТКЛР та ТПР безфтористих та фтористих стекол досить близькі. В той же час розтічність більшості дослідних фрит значно менше цього показника для виробничих емалей, крім емалей з найменшим вмістом SiO_2 . Також спостерігається коливання водостійкості дослідних стекол в залежності від складу: витрати 0,01н HCl на титрування від 0,02 до 0,53 $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ у зрівнянні з виробничими – 0,02–0,06 $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

Таблиця 3.3 – Властивості дослідних та виробничих емалей

Номер складу	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, град ⁻¹	ТПР, °С	Розтічність, мм	Водостійкість	
				Витрати 0,01н НСl, см ³ ·г ⁻¹	Клас водостійкості
Властивості дослідних емалей					
1	93	580	30	0,20	2/98
2	96	570	27	0,16	2/98
3	86	585	27	0,15	2/98
4	86	590	24	0,10	1/98
5	82	595	22	0,13	2/98
6	88	600	24	0,10	1/98
7	90	600	22	0,03	1/98
8	96	600	25	0,07	1/98
9	98	555	28	0,11	2/98
10 (вих)	94	585	26	0,02	1/98
11	109	550	36	0,46	3/98
12	94	560	30	0,53	3/98
13	94	570	31	0,41	3/98
14	90	590	32	0,28	3/98
15	91	570	30	0,38	3/98
16	100	565	26	0,08	1/98
Властивості виробничих емалей					
210	88	560	33	0,02	1/98
210н	77	560	32	0,06	1/98

Емалеві шлікери на основі дослідних безфтористих склофрит готували за розкладкою, яку використовують на ТОВ «Новомосковський посуд», але із зниженим вмістом пігментів, мас.ч: фрита безфториста або фторвміщуюча 210+210н (1:1) – 100,0; глина – 4,0; електроліти – 1,3; вода – 40,0; пігмент селено-кадмієвий червоний №1024 – 6,0; пігмент кадмієвий жовтий №237963 – 4,0. Шлікер наносили на заґрунтовані зразки та випалювали в лабораторній муфельній печі при температурах 780–800–820°C протягом 4 хв.

Отримані яскравозабарвлені покриття оцінювали візуально та визначали їх оптико-колірні характеристики за допомогою компаратора кольору КЦ-3: координати кольору (XYZ) і колірності (ху) і коефіцієнт дифузного відбиття (КДВ) при використанні стандартного джерела випромінювання А. На основі значень координат колірності за графіком МКО 1931 р. визначали такі характеристики: колірний тон (λ , нм) і чистоту кольору (Р, %); а за кількісну характеристику кольору – відносну яскравість (світлота) зразків (L, %) – приймали значення координати Y [106]. Коефіцієнт дзеркального відбиття (КДзВ) покриттів визначали за допомогою блискоміра ФБ-2. В табл. 3.4 приведені характеристики дослідних покриттів при температурі випалу 820°C.

Таблиця 3.4 – Оптико-колірні характеристики яскравозабарвлених емалевих покриттів

Показники	Номери емалевих покриттів																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10вих	11	12	13	14	15	16	210+ 210н
Покриття жовтого кольору																	
λ , нм	585	585	585	584	583	583	581	583	584	586	586	585	585	585	585	586	587
P, %	79	81	80	82	80	77	76	78	79	80	78	78	80	82	83	81	78
L, %	52	47	51	53	49	44	41	42	43	44	52	55	59	62	63	44	52
КДзВ, %	62	59	59	48	42	23	41	39	60	43	70	80	64	65	41	55	50
Покриття червоного кольору																	
λ , нм	$\geq 700^*$ (506 ^l)	≥ 700 (506 ^l)	670	660	700	≥ 700 (506 ^l)	≥ 700 (507 ^l)	≥ 700 (505 ^l)	≥ 700 (506 ^l)	≥ 700 (506 ^l)	660	625	618	617	618	≥ 700 (506 ^l)	618
P, %	27	44	47	45	44	43	41	42	37	47	42	55	62	62	61	48	64
L, %	12	14	17	17	16	14	11	11	12	14	18	21	26	27	27	15	28
КДзВ, %	52	53	49	50	38	40	42	42	43	50	67	58	68	63	50	46	50
Покриття безпігментні																	
КДВ, %	32	32	40	46	35	30	27	27	24	38	33	40	44	49	52	35	56

$\geq 700^*$ – λ , що знаходиться в пурпурній області графіка МКО

В результаті математичної обробки отриманих експериментальних даних і перевірки значимості коефіцієнтів були складені рівняння регресії (3.1–3.4), які за адекватними моделями поліному 3-го ступеню описують взаємозв'язок між складом склооснови і оптико-колірними показниками покриттів.

Як відомо [106], межі відтінків жовтого кольору у світловому спектрі складають 575–585 нм, ділянка найменша за довжиною, у зрівнянні з іншими колірними тонами, і складає 10 нм. Для отримання жовтих емалевих покриттів зазвичай використовують пігменти, склад яких представлений сульфідом кадмію CdS.

Властивості дослідного пігменту №237963 наступні: λ – 587 нм, P – 78%, L – 73,8%. Як видно із табл. 3.4 колірні характеристики фторвміщуючого емалевого покриття на основі суміші виробничих фрит 210+210н повністю відтворюють такі якісні характеристики пігменту, як колірний тон та чистота, в той же час світлота покриття значно нижча (на 22 %) ніж пігмента та складає 52%. Дослідні безфтористі емалі мають дещо менші значення λ : 581–586 нм, розбіг цих значень незначний, тому колірний тон покриттів вважали однаковим і аналізували зміну чистоти кольору та світлоти в залежності від складу дослідних склооснов (табл. 3.3, рис. 3.2).

Рівняння регресії для чистоти кольору та світлоти жовтих покриттів:

$$P=75.871+10.514 \cdot x_1+3.707 \cdot x_2+27.383 \cdot x_1 \cdot x_2+(-6.184) \cdot x_1^2+11.251 \cdot x_2^2+(-42.946) \cdot x_1^2 \cdot x_2+(-42.946) \cdot x_1 \cdot x_2^2+13.412 \cdot x_1^2 \cdot x_2^2+(-2.3703) \cdot x_1^3+(-7.638) \cdot x_2^3, \quad t_p \quad (0,566) < t_r(2,23) \quad (3.1)$$

$$L=41.176+(-16.316) \cdot x_1+15.286 \cdot x_2+(-48.048) \cdot x_1 \cdot x_2+68.000 \cdot x_1^2+(-10.503) \cdot x_2^2+28.054 \cdot x_1^2 \cdot x_2+113.388 \cdot x_1 \cdot x_2^2+20.290 \cdot x_1^2 \cdot x_2^2+(-40.296) \cdot x_1^3+16.756 \cdot x_2^3, \quad t_p \quad (0,981) < t_r(2,23) \quad (3.2)$$

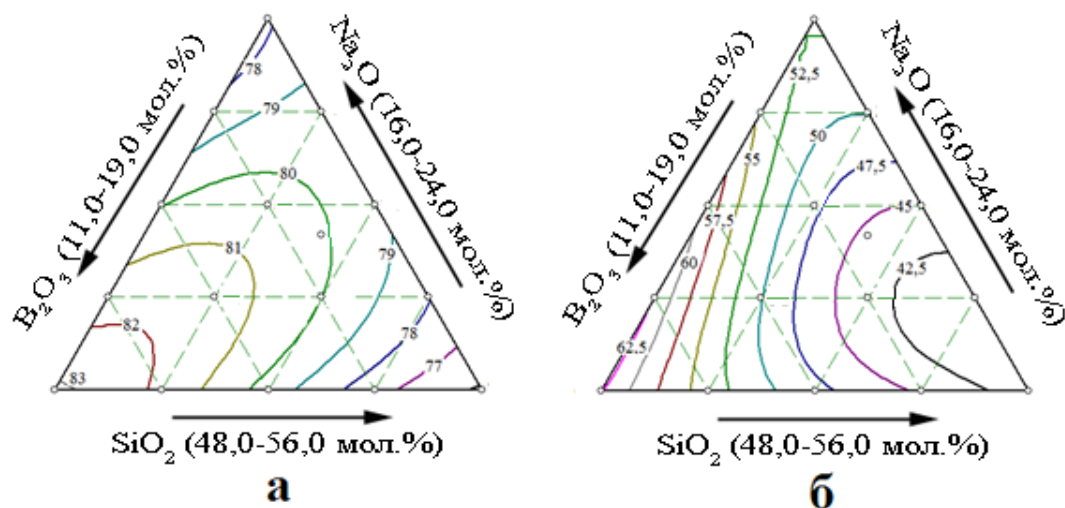


Рис. 3.2 – Залежності колірних характеристик покриттів жовтого кольору від складу склооснови: а – чистота кольору Р, %; б – світлота L, %

Видно, що чистота кольору незначно змінюється в межах 76–83% в залежності від складу склооснови, в той же час світлота дослідних покриттів майже лінійно збільшується з ростом вмісту в склоосновах B_2O_3 та характеризується значно більшим розбігом значень L: 41–63%.

Якщо покриття на основі виробничої емалі (210+210н) прийняти за еталон, то за комплексом оптико-колірних показників (табл. 3.4) та візуальною оцінкою найбільш близькими до еталону є склади бесфтористих покриттів №1, №3, №11, №12, №13, №14 та №15. Слід відмітити, що за показником блиску (КДЗВ – 54–80%) ці емалі кращі, ніж виробнича емаль (КДЗВ – 50%).

Як відомо [106], межі червоних кольорів у світловому спектрі складають 620–780 нм, тобто ділянка спектру дуже широка 160 нм і всередині її поступово змінюються відтінки червоного кольору, які наближають основний колір до одного із суміжних кольорів.

Для отримання червоних та помаранчевих емалевих покриттів використовують пігменти, які представляють собою твердий розчин сульфїду та селенїду кадмію $CdS \cdot nCdSe$ [4].

Червоний пігмент №1024, який використовувався в даних дослідженнях, характеризувався наступними властивостями: колірний тон – 618 нм (тобто на межі помаранчевого та червоного кольорів), чистота кольору – 40%, світлота – 35%. При додаванні його в шлікер з фтористими виробничими фритами

210+210н покриття після випалу практично відтворили колірний тон пігменту – 616 нм, чистота кольору підвищилась до 64 %, світлота знизилась незначно и становить 28%. Тобто фториста склооснова сприяла тому, що зафарблююча дія пігменту проявилася майже в повній мірі.

Візуальним оглядом зразків було встановлено, що безфтористі покриття в інтервалі випалу 780–820°C мають червоний, темний пурпурно-червоний до бордового кольори. Колірний тон для більшості дослідних безфтористих покриттів становить близько 700 нм, що відповідає довгохвильовій ділянці спектру червоного кольору, а на графіку МКО колірний тон багатьох покриттів знаходиться в пурпурній області спектру (табл. 3.4, рис. 3.3, а).

При розрахунку рівняння регресії для покриттів, які попадають на графіку МКО в пурпурну область і колірний тон яких визначається довжиною хвилі додаткових кольорів, приймали значення $\lambda=700$ нм.

Рівняння регресії для колірного тону та світлоти червоних покриттів:

$$\lambda = 700.175 + (-79.646) \cdot x_1 + 46.259 \cdot x_2 + 447.991 \cdot x_1 \cdot x_2 + 311.110 \cdot x_1^2 + (-121.937) \cdot x_2^2 + (-965.035) \cdot x_1^2 \cdot x_2 + (-677.035) \cdot x_1 \cdot x_2^2 + 361.343 \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 + (-272.592) \cdot x_1^3 + (-6.857) \cdot x_2^3, \\ t_p(0,816) < t_r(2,23) \quad (3.3)$$

$$L = 10.577 + 12.313 \cdot x_1 + 31.584 \cdot x_2 + (-86.888) \cdot x_1 \cdot x_2 + (-37.014) \cdot x_1^2 + (-74.595) \cdot x_2^2 + 80.522 \cdot x_1^2 \cdot x_2 + 123.189 \cdot x_1 \cdot x_2^2 + 59.397 \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 + 31.999 \cdot x_1^3 + 59.397 \cdot x_2^3, \quad t_p(0,951) < t_r(2,23) \quad (3.4)$$

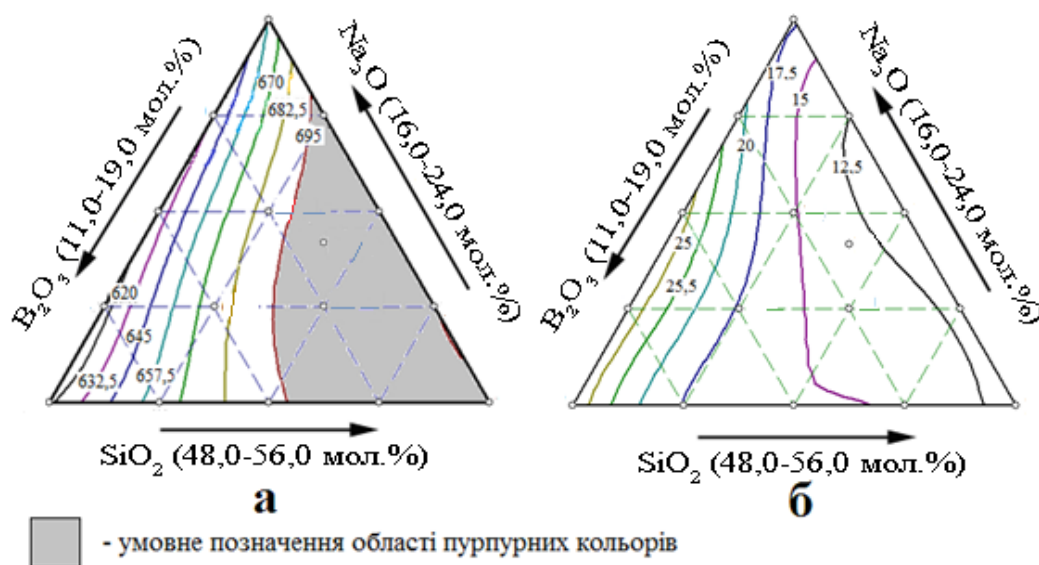


Рис. 3.3 – Залежності колірних характеристик покриттів червоного кольору від вмісту Na_2O , B_2O_3 , SiO_2 : а – колірний тон, нм; б – світлота, %

Оскільки колірний тон дослідних бесфтористих покриттів відрізняється один від одного, неможливо побудувати залежності чистоти кольору (якісного показника) від складу склооснови, оскільки кожному значенню λ відповідає своє значення R . В той же час, світлота – кількісний показник кольору – за визначенням є відношенням яскравості відбитого тілом світлового потоку до яскравості потоку, який падає на тіло [105]. У зв'язку з чим цю характеристику можна використовувати для порівняння хроматичних кольорів одного тону, ахроматичних (білого, сірого, чорного) кольорів між собою, хроматичних кольорів, які належать різним ділянкам спектру, а також хроматичних кольорів з ахроматичними. Світлота кольору червоних бесфтористих покриттів підвищується зі зростанням у складі склооснови B_2O_3 (табл. 3.4, рис. 3.3, б), але значення цього показника нижче (11–27%), ніж фторвміщуючого покриття (28%).

Середній показник КДЗВ дослідних червоних покриттів знаходиться на рівні показника блиску виробничої емалі і становить 51% (табл. 3.4).

За зовнішнім виглядом найбільш близькими до виробничої емалі є червоні дослідні покриття №12, №13, №14 та №15.

Кількісним показником ступеню глушіння емалі є коефіцієнт дифузного відбиття безпігментних покриттів (табл. 3.3). Фактично під час формування покриття відбувається процес змішування хроматичного кольору, який утворюється за рахунок колірного глушіння пігментом, і білого (ахроматичного) кольору, який виникає внаслідок попереднього глушіння компонентами склооснови.

В виробничих емалях 210 та 210н в якості компоненту, який забезпечує передглушіння склооснови є відповідно: F – 0,9–2,3 мол.%. В дослідних бесфтористих склоосновах в якості компонентів, що можуть сприяти глушінню покриттів виступають TiO_2 – 2,9 мол.% та P_2O_5 – 2,1 мол.%. Слід відмітити, що під час варіння стекол №4, №14, а особливо №15 (найбільший вміст B_2O_3), вони виявили здатність до значного глушіння. Тобто, збільшення вмісту B_2O_3 , та можливе перебування бору в потрібній координації привело, вірогідно, до ліквідаційних процесів, які в свою чергу сприяли процесам кристалізації.

Встановлено, що в емалевих покриттях як при використанні жовтого, так і червоного пігментів, склооснова, а конкретно її ступінь заглушеності, 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 жаростійкість і інертність в інтервалі випалу емалевих виборів.

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_2 – 48 мол.% та концентрації B_2O_3 від 13 до 19 мол.% і Na_2O від 16 до 22 мол.%. Але водостійкість цих емалей відповідає 3-му гідролітичному класу, що для виробів господарчо-побутового призначення є небажаним, навіть за умови використання яскравозабарвлених покриттів для зовнішнього нанесення. В той же час, склоемалі, які вміщують SiO_2 більше 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 в напрямку збільшення CdSe [138, 139].

3.2 Дослідження процесів, які відбуваються при випалі емалевих покриттів з селенокадмієвим червоним та кадмієвим жовтим пігментами

Роботи по розробці безфтористих яскравозабарвлених емалей (підрозділ 3.1) дозволили отримати покриття доброї якості жовтого і червоного кольорів. Причому, при використанні жовтого пігменту, як фтористі, так і безфтористі покриття після випалу відтворили його колірний тон – 587 нм. Червоні покриття на основі фтористої виробничої фрити практично точно

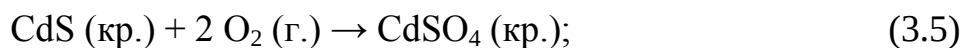
повторили колірний тон пігменту, який використовувався для забарвлення (618 нм). У той же час, більшість покриттів на основі безфтористої емалі характеризуються темно-червоним до бордового забарвленням, колірний тон яких за графіком МКО лежить в основному в пурпурній області, тобто більше 700 нм.

Червоний пігмент являє собою твердий розчин сульфїду і селенїду кадмїю $\text{CdS} \cdot n\text{CdSe}$, пурпурно-червоний колір якого посилюється зі збільшенням вмісту CdSe [99].

В роботі [140], на підставі результатів досліджень впливу фтору на колірні характеристики селенокадмїєвих пігментів в емалях, висловлюється думка, що погіршення колірних характеристик безфтористих емалевих покриттів пов'язано з окисненням $\text{CdS} \cdot n\text{CdSe}$ імовірно до CdO і виділенням SO_2 . Автори пояснюють цей факт тим, що емалева фрита, що містить фтор, характеризується значно меншою в'язкістю в температурному інтервалі випалу покриттів в порівнянні з аналогічною безфтористою.

В основу досліджень даної дисертаційної роботи покладено робочу гіпотезу, згідно з якою зміна забарвлення червоного пігменту при випалюванні емалевих покриттів пов'язана з різною окиснюваністю сульфїду і селенїду кадмїю, що входять до складу твердих розчинів $\text{CdS} \cdot n\text{CdSe}$.

З цією метою була оцінена термодинамічна ймовірність окиснення складових пігменту при випалюванні:



При виконанні розрахунків використані термодинамічні константи речовин, наведені в [116, 117]. Зважаючи на відсутність у доступній літературі значень коефіцієнтів a , b і c в рівнянні $C_p = f(t)$ для сполук CdSe і CdSeO_3 їх розраховували за методикою, запропонованою в [118] (табл. 3.5).

Таблиця 3.5 – Термодинамічні константи сполук

Сполука (стан)	Теплота утворення з елементів, ΔH_{298}° , кДж/моль	Вільна енергія утворення з елементів, ΔG_{298}° , кДж/моль	Ентропія, S_{298}° , Дж/(моль·К)	Коефіцієнти у рівнянні $C_p = f(T)$, Дж/(моль·К)		
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
CdS (кр.)	-156,9	-153,16	71,13	53,97	3,77	0
CdSe (кр.)	-143,092	-139,799	82,843	45,795	14,0	0,7493
CdSO ₄ (кр.)	-934,41	-823,88	123,05	77,32	77,4	0
CdSeO ₃ (кр.)	-581,994	-498,105	120,08	101,406	42,0	-2,735
O ₂ (г.)	0	0	205,04	31,46	3,39	-3,77

Розрахунок зміни енергії Гіббса для реакцій (3.5) та (3.6) проводили за стандартною методикою з урахуванням постійної інтегрування [119, 120]. Результати розрахунків представлені на рис. 3.4.

Проведені розрахунки показали, що термодинамічна ймовірність протікання реакції окиснення сульфіду кадмію значно вище, ніж реакції окиснення селеніду кадмію (рис. 3.4). Тому можна припустити, що при нагріванні у повітрі CdS·nCdSe в першу чергу буде окиснюватися CdS. При цьому інтенсивність жовтої складової забарвлення пігменту буде зменшуватися, що призведе до появи більш інтенсивного червоного забарвлення (аж до бордового).

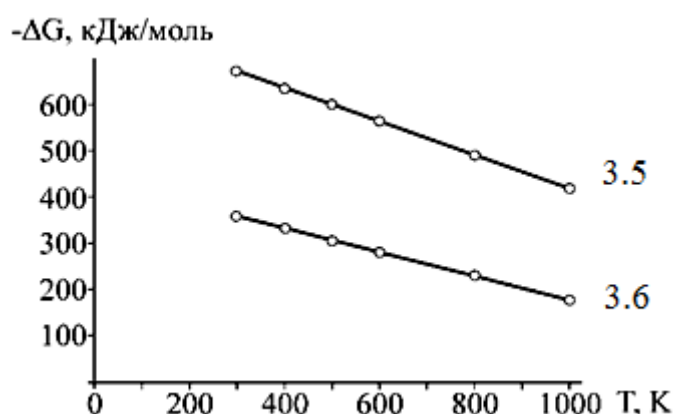


Рис. 3.4 – Залежність вільної енергії Гіббса реакцій 3.5 і 3.6 від температури

Для підтвердження робочої гіпотези були проведені термічні дослідження жовтого (CdS) і червоного (CdS·nCdSe) пігментів на дериватографі Q-1500Д

[123]. Помітний приріст ваги проб обох пігментів (рис. 3.5) добре підтверджує висловлене вище припущення про окиснення пігменту до сульфату і селеніду кадмію. При цьому встановлено наступне:

- жовтий CdS – пік активного окиснення до CdSO_4 спостерігається при 600°C , приріст ваги проби в інтервалі температур $440\text{--}675^\circ\text{C}$ склав 7%;
- червоний $\text{CdS}\cdot n\text{CdSe}$ – спостерігаються два екзоефекти: 665°C – відповідно до термодинамічних розрахунків CdS окислюється до CdSO_4 , і 740°C – відбувається перехід CdSe в CdSeO_3 , загальний приріст ваги наважки в інтервалі температур $520\text{--}800^\circ\text{C}$ склав 9%.

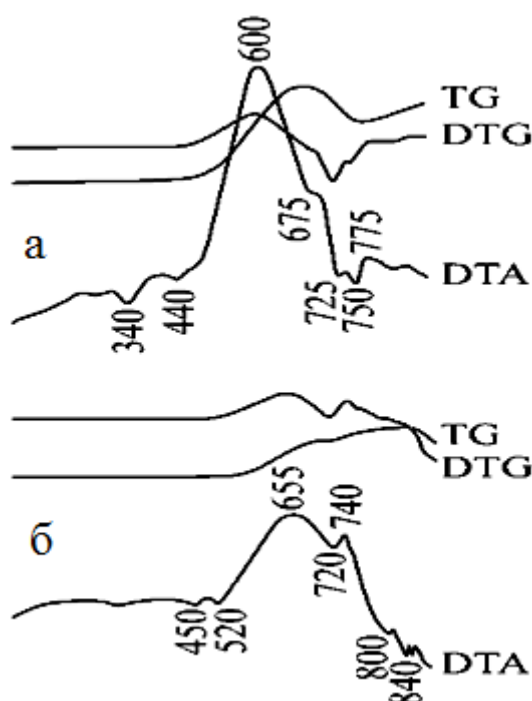


Рис. 3.5 – Дериватограми пігментів: а – CdS ; б – $\text{CdS}\cdot n\text{CdSe}$

В даній роботі вивчали поведінку дослідних безфтористих фрит (табл. 3.1), що відрізняються співвідношенням компонентів базової натрійборосилікатної системи та вміщують більше 50 мол.% SiO_2 (склади №1, №4, №7, рис. 3.1), при випалюванні їх з пігментами, а також відомих виробничих фтористих емалей 210 і 210н (табл. 3.2).

Крім технологічних властивостей склофрит – розтічності та дилатометричної температури початку розм'якшення (табл. 3.3), а також колірних характеристик покриттів на компараторі кольору КЦ-3 (табл. 3.4), була

визначена кристалізаційна здатність склофрит градієнтним методом, проведені диференційно-термічні і термо-гравіметричні дослідження на дериватографі Q-1500D (рис. 3.6–3.8).

При комплексному аналізі результатів досліджень були виявлені наступні особливості поведінки склооснов в температурний період випалу емальованих виробів.

Фрита №1(Na_2O – 21,0; B_2O_3 – 13,0; SiO_2 – 50,0 мол.%): спостерігається добре виражений ендоефект з максимумом при 545°C , пов'язаний з розм'якшенням скла (ТПР 580°C – табл. 3.3) і невисокий екзоефект при 585°C , що характеризує виділення кристалічної фази, яка глушить; це підтверджується появою при даній температурі молочно білого скла в градієнтній печі. Ендоефект повного розплавлення скла – глибокий, широкий з $t_{\text{max}} = 760^\circ\text{C}$, при цьому зниження в'язкості сприяє активному виділенню фази, яка глушить (рис. 3.7).

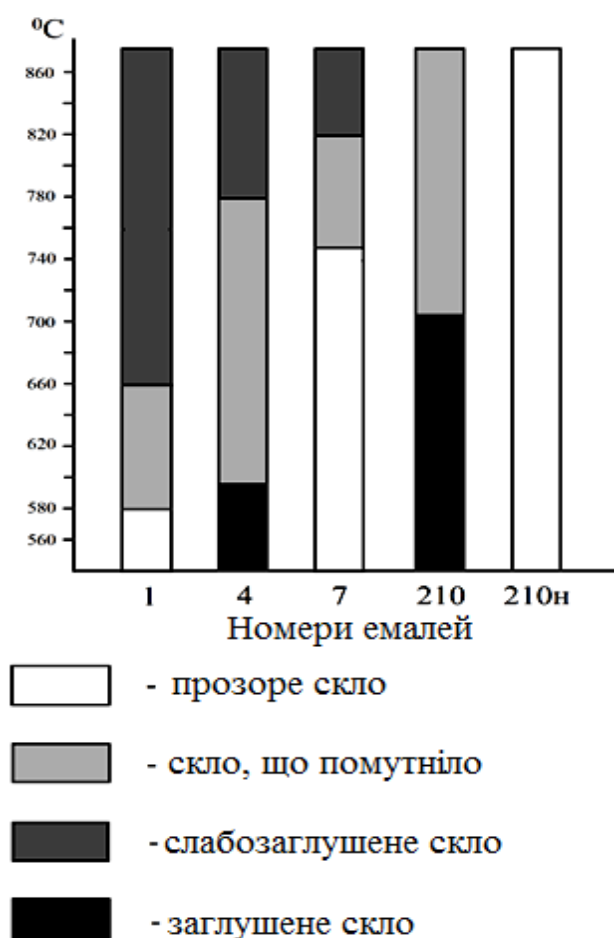


Рис. 3.6 – Кристалізаційна здатність емалей

Фрита №4 (Na_2O – 15,0; B_2O_3 – 19,0; SiO_2 – 50,0 мол.%): виявлено, що після початку розм'якшення скла (ендоефект з мінімумом 580°C , дилатометрична ТПР 590°C – табл. 3.3) первинно закристалізоване скло освітлюється і залишається прозорим аж до моменту, коли при повному розплавленні фрити (ендоефект з $t_{\min} = 790^\circ\text{C}$) спостерігається наростання заглишеності скла.

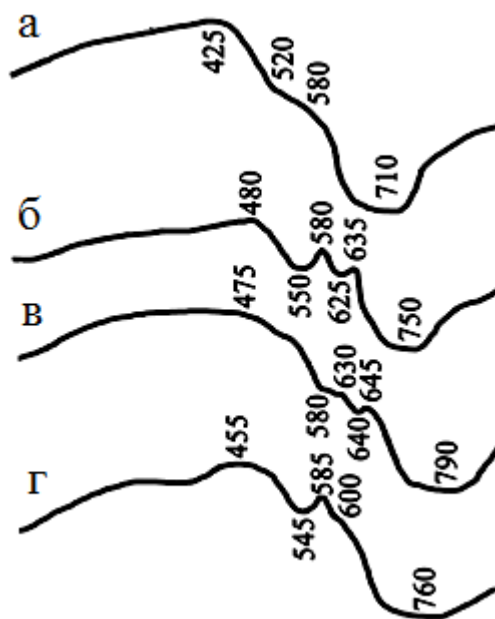


Рис. 3.7 – Термограми порошків фрит, що досліджуються: а – ЕСП-210+210н; б – безфториста емаль №7; в – безфториста емаль №4; г – безфториста емаль №1

Фрита №7 (Na_2O – 15,0; B_2O_3 – 13,0; SiO_2 – 56,0 мол.%): ендоефект розм'якшення відповідає температурі 550°C (дилатометрична ТПР 600°C – табл. 3.3), після чого на кривій ДТА з'являються два помітних екзоефекти 580°C і 635°C . Вони можуть бути пов'язані з утворенням зародків кристалічних фаз, помітне зростання їх кількості спостерігається при температурі вище 750°C (рис. 3.6), яка відповідає на кривій ДТА ендоефекту повного розплавлення скла.

Фрити ЕСП-210 і 210н (співвідношення 1:1): аналіз кривої ДТА (рис. 3.7) показав, що незважаючи на присутність в пробі відразу двох фрит, хід кривої характеризується тільки двома ендоефектами: 520°C , що відповідає початку розм'якшення скла (дилатометрична ТПР обох емалей 560°C) і 710°C – глибокий ендоефект розплавлення фрит. Цікаво, що при градієнтному методі досліджень

одна з фрит №210 заглушена, а друга 210н – прозора у всьому досліджуваному температурному інтервалі.

Конфігурація кривих ДТА при спільному випалюванні дослідних і виробничих стекол з селенокадмієвим пігментом (рис. 3.8) повторює форму кривих ДТА чистих стекол (рис. 3.7) з тією лише різницею, що температурні екстремуми піків зсуваються вбік більш високих значень.

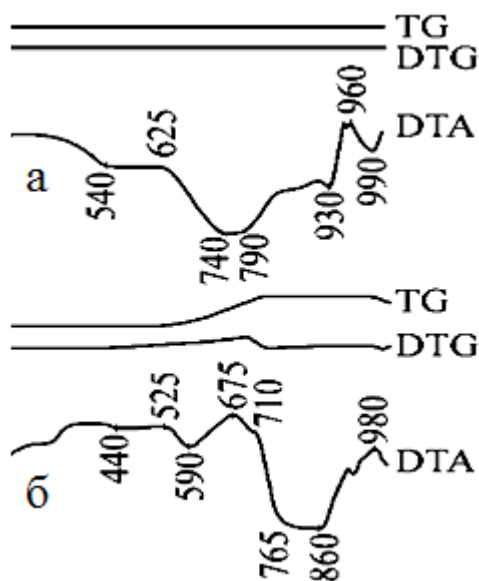


Рис. 3.8 – Термограми порошків фрит емалей з добавкою 6 мас. % $\text{CdS} \cdot \text{CdSe}$: а – ЭСП-210+210н (1:1); б – безфториста емаль №7

При випалюванні фрит спільно з CdS і $\text{CdS} \cdot n\text{CdSe}$ найбільш визначальним фактором для колірних характеристик покриттів є поведінка склооснов в температурні періоди окиснення пігментів, тобто приблизно $500\text{--}800^\circ\text{C}$ (рис. 3.5). Якщо в даний період склооснова не оплавлена або кристалізується, то кисень повітря вільно проникає через пористе покриття і окиснює матеріал пігментів. Наведена на рис. 3.8 термограма безфтористої фрити №7 характеризуються прирістом ваги проби 0,9% в інтервалі $520\text{--}750^\circ\text{C}$.

Термограми червоного пігменту і виробничих емалей 210+210н (рис. 3.5, 3.7) мають симетрично розташовані щодо один одного і протилежні за знаком термoeфекти: екзоефект окиснення пігменту ($520\text{--}800^\circ\text{C}$) і ендоефект розплавлення фтористого скла ($520\text{--}800^\circ\text{C}$). Збільшення ваги проби практично не спостерігається, тобто при випалюванні даного покриття склооснова

розплавляється до температури активного окиснення $\text{CdS} \cdot n\text{CdSe}$, тому пігмент не вигорає, не змінює свій склад і колірні характеристики.

У зв'язку з тим, що на деяких кривих ДТА дослідних безфтористих фрит (рис. 3.7) в районі температур активного окиснення червоного пігменту спостерігалися хоч і невисокі, але екзоефекти, які, можливо, пов'язані з утворенням зародків кристалічних фаз, був проведений рентгенофазовий аналіз порошковим методом Дебая-Шерера на установці ДРОН-3 з використанням $\text{Cu}_{K\alpha}$ випромінювання (рис. 3.9).

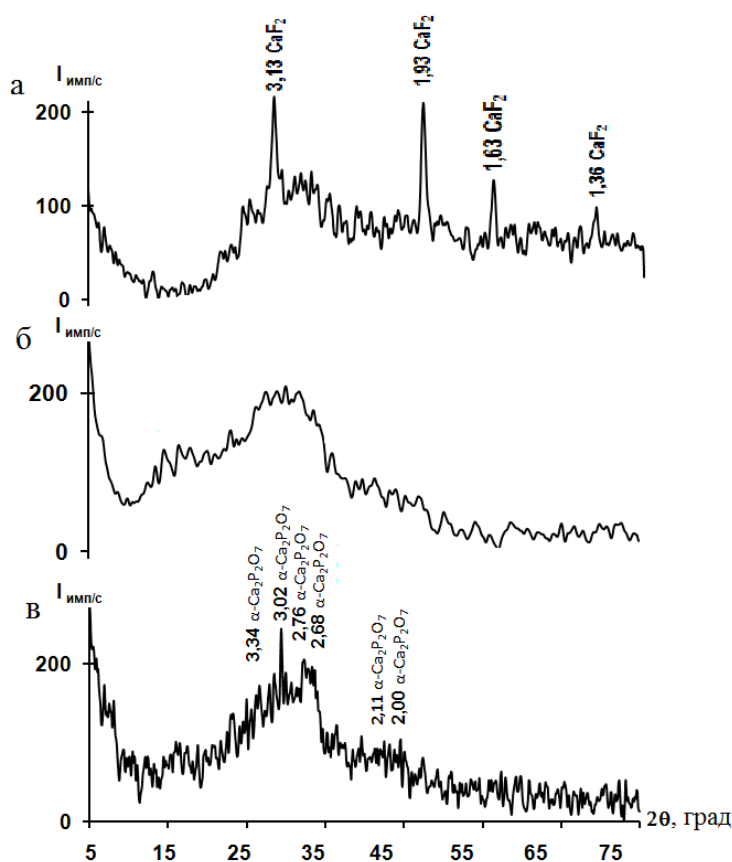


Рис. 3.9 – Рентгенограми дослідних емалевих фрит: а – ЭСП-210+210н (1:1); б – безфториста №7; в – безфториста №7 (витримка 1 година при 600°C)

За даними рентгено-фазового аналізу, виробнича фрита має чітко виражені піки, які відносяться до фтористого кальцію (CaF_2). У той же час, зразок безфтористої емалі №7 характеризується аморфним станом, а після витримки при 600°C на рентгенограмі з'являються малоінтенсивні піки, які можна віднести до поліморфної модифікації фосфату кальцію ($\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

Таким чином, зміна якісної характеристики кольору – колірному 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, ніж CdSe – червона частина пігменту, 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.

Крім того в безфтористих емалях на відміну від виробничих фтористих, повне розплавлення фрити під час випалу покриттів відбувається при більш високих температурах, вони володіють меншою розтічністю, в них можуть виділятися тугоплавкі фази. Всі ці фактори негативно позначаються на процесах формування безфтористих покриттів, забарвлених пігментом [141, 142]. Тому виникає необхідність досягти збільшення легкоплавкості дослідних емалей.

3.3 Вплив модифікуючих додатків оксиду заліза на структуру і властивості безфтористих емалевих склофрит та покриттів

В попередніх дослідженнях (підрозділ 3.1) були отримані червоні покриття, які за колірним тоном (λ , нм) знаходились в пурпурній області графіку МКО [106], а за візуальною оцінкою більшість з них мали бордово-вишневі відтінки ($\lambda \geq 700$ нм), які не співпадали з λ пігменту №1024 – 618 нм. Доцільним є отримання таких безфтористих склоемалей, які б відтворювали колірний тон самого пігменту, або були наближені до нього. Передбачається, що це можливо досягти введенням в склооснову незначної добавки оксиду заліза для зниження в'язкості емалей під час випалу, при цьому кількість цієї коригуючої добавки не повинна вплинути на якість колірних характеристик покриттів.

Дія даного оксиду на властивості стекел вивчалась багатьма вченими, однак отримані результати важко порівняти, оскільки поведінка іонів заліза в стеклах різних складів характеризується надзвичайною складністю. Наприклад, в монографії [143] приведено аналіз літератури та результати власних досліджень щодо використання оксидів заліза в ґрунтових емалях. В загальному випадку

оксиди заліза зменшують в'язкість, підвищують температурний коефіцієнт лінійного розширення, сприяють кращому зчепленню емалевого шару із сталлю.

Однак, дані про введення оксидів заліза в склосмалі, які використовуються як основа для яскравозабарвлених покриттів, в літературі відсутні.

В даній частині роботи проводили порівняльний аналіз властивостей безфтористих стекол і покриттів, в яких змінюється кількість оксидів базової натрієвоборосилікатної системи (серія I, табл. 3.1), що досліджувались в підрозділі 3.1, та тих же стекол, які містять в незначній кількості Fe_2O_3 (0,4 мол.%) за рахунок SiO_2 (серія II, табл. 3.6). Вказана кількість введеного додатку оксиду заліза обрана на підставі попередніх досліджень [42].

Таблиця 3.6 – Хімічний склад дослідних склооснов (серія II), мол %

Номери склооснов	Оксиди									
	SiO_2	TiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	Fe_2O_3	Всього
1	49,6	2,9	11,0	2,5	7,4	2,1	22,0	2,1	0,4	100
2	49,6	2,9	13,0	2,5	7,4	2,1	20,0	2,1	0,4	100
3	49,6	2,9	15,0	2,5	7,4	2,1	17,0	2,1	0,4	100
4	49,6	2,9	17,0	2,5	7,4	2,1	16,0	2,1	0,4	100
5	51,6	2,9	15,0	2,5	7,4	2,1	16,0	2,1	0,4	100
6	53,6	2,9	13,0	2,5	7,4	2,1	16,0	2,1	0,4	100
7	55,6	2,9	11,0	2,5	7,4	2,1	16,0	2,1	0,4	100
8	53,6	2,9	11,0	2,5	7,4	2,1	18,0	2,1	0,4	100
9	51,6	2,9	11,0	2,5	7,4	2,1	20,0	2,1	0,4	100
10вих	51,6	2,9	13,0	2,5	7,4	2,1	18,0	2,1	0,4	100
11	47,6	2,9	11,0	2,5	7,4	2,1	24,0	2,1	0,4	100
12	47,6	2,9	13,0	2,5	7,4	2,1	22,0	2,1	0,4	100
13	47,6	2,9	15,0	2,5	7,4	2,1	20,0	2,1	0,4	100
14	47,6	2,9	17,0	2,5	7,4	2,1	18,0	2,1	0,4	100
15	47,6	2,9	19,0	2,5	7,4	2,1	16,0	2,1	0,4	100
16	50,9	2,9	12,4	2,5	7,4	2,1	19,3	2,1	0,4	100

Введення добавки оксиду заліза в дослідні стекла не вплинуло на процес їх варіння і ступінь глушіння (прозорості), основними факторами впливу є компоненти натрієвоборосилікатної системи (рис. 3.1).

Для дослідних емалей визначали експериментальним шляхом за стандартними методиками такі властивості: температурний коефіцієнт лінійного розширення та температура початку розм'якшення дилатометричним методом, водостійкість зерновим методом, розтічність методом розтікання каплі

(табл. 3.7). Властивості цих же емалей, але без добавки Fe_2O_3 представлені в підрозділі 3.1 (табл. 3.2).

Таблиця 3.7 – Властивості дослідних емалей (серія II)

Номер складу	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, град $^{-1}$	ТНР, °C	Розтічність, мм	Водостійкість	
				Витрати 0,01н НСІ, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Клас водостійкості
1	105	570	36	0,27	3/98
2	84	580	31	0,20	2/98
3	85	580	29	0,18	2/98
4	85	585	26	0,14	2/98
5	87	590	25	0,09	1/98
6	94	590	23	0,04	1/98
7	85	600	22	0,09	1/98
8	95	595	24	0,13	2/98
9	95	580	29	0,12	2/98
10(вих)	99	580	27	0,09	1/98
11	108	550	36	0,40	3/98
12	100	560	33	0,38	3/98
13	97	570	29	0,45	3/98
14	89	570	28	0,68	3/98
15	85	570	27	0,60	3/98
16	91	580	29	0,12	2/98

У результаті математичної обробки отриманих експериментальних даних і перевірки значимості коефіцієнтів були складені рівняння регресії (3.7–3.10), які за адекватними моделями поліному 3-го ступеню описують взаємозв'язок між складом дослідних емалей та їх властивостями.

Аналіз зміни показника водостійкості в залежності від кількості в стеклах базових компонентів Na_2O , B_2O_3 , SiO_2 (рис. 3.10, а) у порівнянні з аналогічними стеклами, що містять 0,4 мол.% Fe_2O_3 (рис. 3.10, б) виявив наступне. В цілому додавання оксиду заліза, по-перше, незначно погіршило показник водостійкості: (0,02–0,53) $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ – скломалі першої серії, (0,04–0,68) $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ – скломалі другої серії, по-друге, змістило розташування екстремуму максимальної вилугованості з області найбільшого вмісту Na_2O (24 мол.%) в вершину трикутника B_2O_3 (19 мол.%).

Рівняння регресії для водостійкості обох серій експерименту:

$$y_{\text{серія I}} = 0.030 + 0.239 \cdot x_1 + 0.651 \cdot x_2 + (-3.662) \cdot x_1 \cdot x_2 + (-0.626) \cdot x_1^2 + (-1.736) \cdot x_2^2 + 5.305 \cdot x_1^2 \cdot x_2 + 4.025 \cdot x_1 \cdot x_2^2 + (-0.073) \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 + 0.817 \cdot x_1^3 + 1.419 \cdot x_2^3, \quad t_p (0,936) < t_r (2,23) \quad (3.7)$$

$$y_{\text{серія II}} = 0.086 + 0.046 \cdot x_1 + 0.216 \cdot x_2 + (-2.545) \cdot x_1 \cdot x_2 + 0.115 \cdot x_1^2 + (-1.509) \cdot x_2^2 + 3.478 \cdot x_1^2 \cdot x_2 + 7.105 \cdot x_1 \cdot x_2^2 + (-5.616) \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 + 0.154 \cdot x_2^3 + 1.803 \cdot x_2^3, \quad t_p (0,962) < t_r (2,23) \quad (3.8)$$

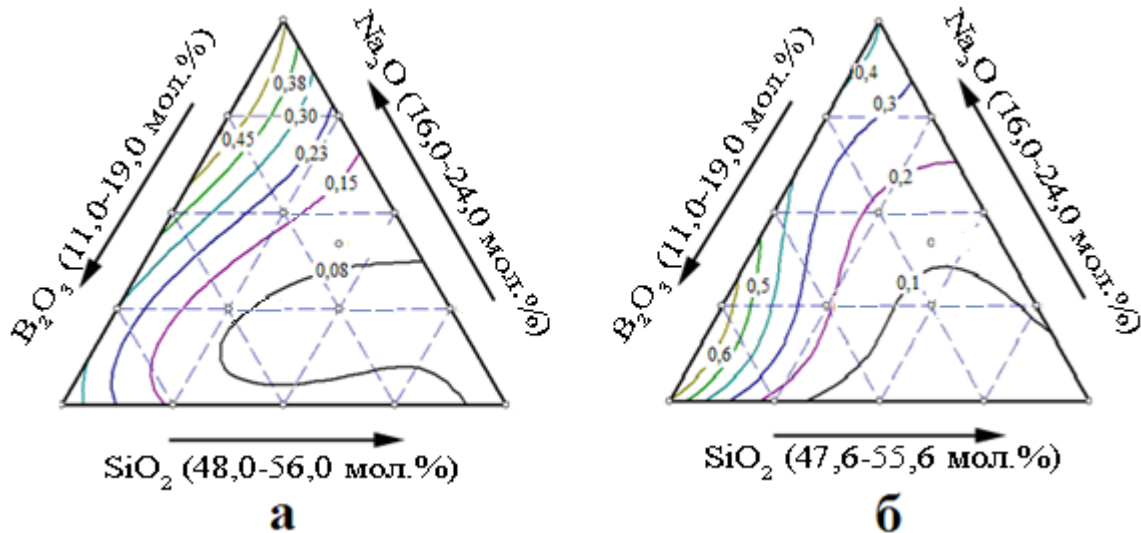


Рис. 3.10 – Залежність водостійкості склофрит (витрати 0,01н НСІ, см³·г⁻¹) від вмісту базових компонентів: а – серія I; б – серія II (з Fe₂O₃)

Стекля, що вміщують оксид заліза характеризуються дещо більшим температурним коефіцієнтом лінійного розширення (85–108) 10⁻⁷ град⁻¹, ніж аналогічні стекла без цієї добавки (82–100) 10⁻⁷ град⁻¹, температура початку розм'якшення – не змінилась, 550–600°C (табл. 3.3, 3.7).

Різниця розтічності дослідних стекол при додаванні в їх склади 0,4 мол.% оксиду заліза незначно (до 6 мм), але стабільно збільшилась в області складів, які розташовані в центрі концентраційного трикутника (рис. 3.11).

Рівняння регресії для розтічності обох серій експерименту:

$$y_{\text{серія I}} = 22.038 + 18.646 \cdot x_1 + 15.644 \cdot x_2 + (-41.921) \cdot x_1 \cdot x_2 + (-27.217) \cdot x_1^2 + (-49.197) \cdot x_2^2 + 4.957 \cdot x_1^2 \cdot x_2 + 79.624 \cdot x_1 \cdot x_2^2 + 22.518 \cdot x_1^3 + 41.568 \cdot x_2^3 + 45.569 \cdot x_1^2 \cdot x_2^2, \quad t_p (0,917) < t_r (2,23) \quad (3.9)$$

$$y_{\text{серія II}} = 22.068 + (-9.049) \cdot x_1 + 2.229 \cdot x_2 + 68.304 \cdot x_1 \cdot x_2 + 72.987 \cdot x_1 \cdot x_1 + 10.616 \cdot x_2^2 + (-85.23) \cdot x_1^2 \cdot x_2 + (-42.572) \cdot x_1 \cdot x_2^2 + (-70.451) \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 + (-49.777) \cdot x_1^3 + (-8.046) \cdot x_2^3, \quad t_p (0,949) < t_r (2,23) \quad (3.10)$$

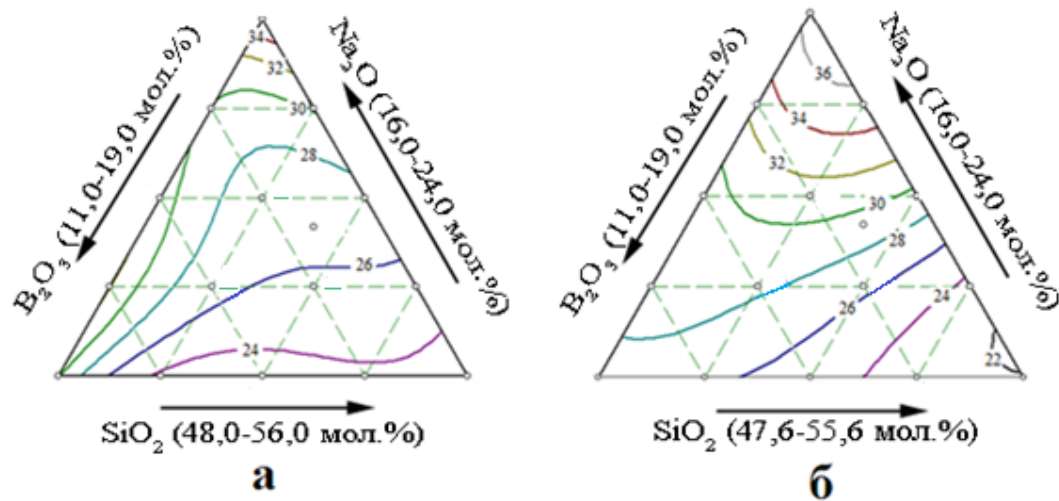


Рис. 3.11 – Залежність розтічності склофрит (мм) від вмісту базових компонентів: а – серія I; б – серія II (з Fe_2O_3)

Таким чином, введення 0,4 мол.% добавки оксиду заліза в дослідні безфтористі емалі призвело до незначної зміни властивостей фрит в напрямку легкоплавкості.

В таблиці 3.8 наведена порівняльна характеристика оптико-колірних властивостей дослідних покриттів при температурі випалу 820°C , які забарвленні червоним пігментом №1024 та жовтим №237963. Деякі з них принципово змінюються при використанні склофрит, що містять в незначній кількості Fe_2O_3 .

Таблиця 3.8 – Порівняльна характеристика оптико-колірних показників емалевих покриттів на основі стекол без Fe_2O_3 (серія I) та стекол з 0,4 мол.% Fe_2O_3 (серія II)

Номер скла	КДВ, % (покриття без пігменту)		Покриття червоного кольору								Покриття жовтого кольору							
			Колірний тон λ , нм		Чистота кольору Р, %		Світлота L, %		КДЗВ, %		Колірний тон λ , нм		Чистота кольору Р, %		Світлота L, %		КДЗВ, %	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
1	2		3		4		5		6		7		8		9		10	
1	32	61	$\geq 700^*$	680	27	37	12	18	52	63	585	583	79	78	52	50	62	64
2	32	62	700	645	44	47	14	19	63	54	585	583	81	79	47	57	59	74
3	40	55	670	633	47	52	17	20	49	59	585	585	80	80	51	57	59	55
4	46	60	660	618	45	58	18	26	50	60	584	585	82	80	53	59	48	37
5	35	62	700	618	44	60	16	22	38	55	583	584	80	81	49	58	42	50
6	30	61	≥ 700	647	43	46	14	19	40	64	583	583	77	81	44	53	23	48
7	27	52	> 700	680	41	50	12	17	42	64	581	584	76	81	41	55	41	45

Продовження табл. 3.8

1	2		3		4		5		6		7		8		9		10	
8	27	57	≥700	690	42	42	11	15	42	59	583	584	78	81	42	52	39	53
9	24	52	≥700	670	30	41	12	17	43	64	584	583	79	80	43	51	60	62
10	38	55	≥700	645	47	47	14	17	50	58	586	583	80	81	44	53	43	56
11	33	54	660	700	42	35	18	18	67	69	586	583	78	80	52	54	70	59
12	40	58	630	650	55	45	21	19	58	61	585	583	78	79	55	49	80	83
13	44	60	625	628	62	52	26	23	68	55	585	584	80	77	59	52	64	68
14	49	57	617	630	62	53	27	22	63	58	585	586	82	80	62	53	65	51
15	52	56	618	622	61	53	27	24	50	56	585	585	83	80	63	52	41	43
16	35	52	≥700	660	48	46	15	16	46	60	586	585	81	80	44	56	59	44

≥700* – λ, що знаходиться в пурпурній області графіка МКО

В результаті математичної обробки отриманих експериментальних даних і перевірки значимості коефіцієнтів були складені рівняння регресії (3.11–3.19), які за адекватними моделями поліному 3-го ступеню описують взаємозв'язок між складом склооснови та оптико-колірними показниками покриттів.

В 1,5–2 рази збільшується коефіцієнт дифузного відбиття покриттів без пігменту: з 24–52% до 52–62% для емалей, які містять оксид заліза. Причому, в стеклах I серії КДВ емалей практично лінійно зростає при збільшенні в них вмісту B_2O_3 (рис. 3.12, а), що співпадає з даними глушіння склофритт під час варки (рис. 3.1). Конфігурація ізоліній КДВ концентраційного трикутника стекл II серії свідчить про складний характер залежності цього показника від складу склоемалей (рис. 3.12, б).

Рівняння регресії для КДВ покриттів обох серій експерименту:

$$\begin{aligned} \text{КДВ}_{\text{серія I}} = & 26.870 + 1.209 \cdot x_1 + 8.417 \cdot x_2 + 86.196 \cdot x_1 \cdot x_2 + (-8.331) \cdot x_1^2 + 26.944 \cdot x_2^2 + \\ & + (-48.889) \cdot x_1^2 \cdot x_2 + (-70.222) \cdot x_1 \cdot x_2^2 + 4.699 \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 + 14.222 \cdot x_1^3 + (-9.634) \cdot x_2^3, \quad t_p(0,912) < \\ & t_r(2,23) \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \text{КДВ}_{\text{серія II}} = & 53.263 + (-17.189) \cdot x_1 + 42.279 \cdot x_2 + (-109.472) \cdot x_1 \cdot x_2 + 75.181 \cdot x_1^2 + \\ & + (-60.114) \cdot x_2^2 + 45.715 \cdot x_1^2 \cdot x_2 + 88.382 \cdot x_1 \cdot x_2^2 + 92.670 \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 + (-56.888) \cdot x_1^3 + 20.639 \cdot x_2^3, \\ & t_p(0,962) < t_r(2,23) \end{aligned} \quad (3.12)$$

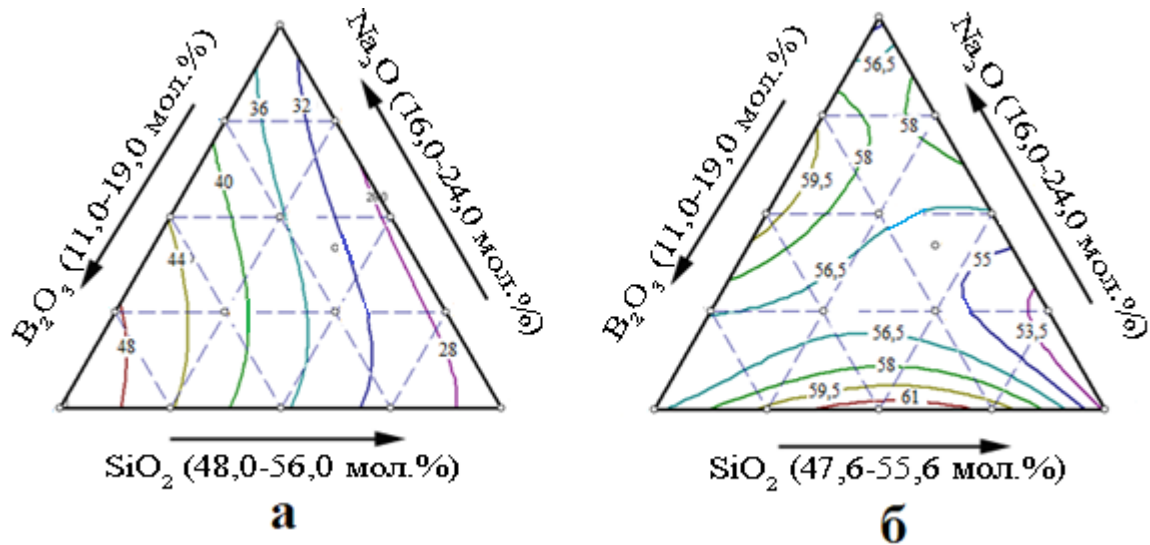


Рис. 3.12 – Залежність коефіцієнту дифузного відбиття покриттів (%) від вмісту базових компонентів: а – серія I; б – серія II (з Fe_2O_3)

Для червоних емалей найбільш якісно змінився колірний тон, який для значної частини покриттів на основі стекел першої серії знаходиться в області пурпурних кольорів графіка МКО, а для стекел II серії він змістився в область червоного кольору (рис. 3.13). Вірогідно, одною з причин цього факту є оптичне змішування пурпурного кольору, який надає покриттю селено-кадмієвий пігмент і зеленувато-жовтого кольору фрити, що містить залізо. Відомо [106], що пурпурні кольори виникають при змішуванні хвиль червоної та фіолетової ділянок спектру видимого світла, а додатковим кольором до фіолетового є жовтий колір. Тому, при адитивному змішуванні цих кольорів, вони знебарвлюються і проявляється червоний колір покриття.

Рівняння регресії для колірного тону червоних покриттів II серії:

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{серія II}} = & 634.130 + 334.787 \cdot x_1 + 85.273 \cdot x_2 + (-946.282) \cdot x_1 \cdot x_2 + (-697.956) \cdot x_1^2 + \\ & + (-309.778) \cdot x_2^2 + 872.629 \cdot x_1^2 \cdot x_2 + 861.962 \cdot x_1 \cdot x_2^2 + (-400.622) \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 + 430.222 \cdot x_1^3 + \\ & + 213.167 \cdot x_2^3, \quad t_p(0,325) < t_r(2,23) \end{aligned} \quad (3.13)$$

Аналогічне рівняння регресії (3.3) для покриттів I серії наведене в підрозділі 3.1.

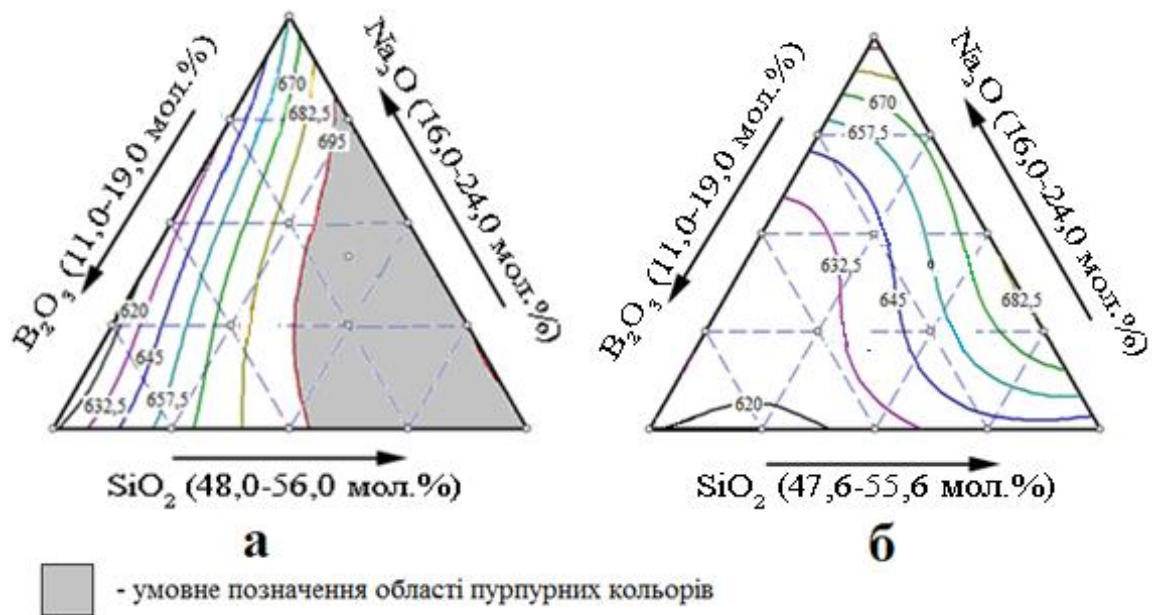


Рис. 3.13 – Залежність колірного тону червоних покриттів (нм) від вмісту базових компонентів: а – серія I; б – серія II (з Fe_2O_3)

При порівнянні КДЗВ червоних покриттів обох серій, можна зазначити, що введення оксиду заліза сприяло покращенню блиску. В середньому цей показник змінився: 38–68% – I серія; 54–69% – II серія. КДЗВ I серії (рис. 3.14, а) збільшується при зменшенні кількості SiO_2 , в той же час на блиск II серії покриттів (рис. 3.14, б) зменшення вмісту SiO_2 практично не впливає і широка область складів має стабільні значення КДЗВ.

Рівняння регресії КДЗВ для червоних покриттів обох серій експерименту:

$$\begin{aligned} \text{КДЗВ}_{\text{серія I}} = & 42.725 + (-18.235) \cdot x_1 + (-34.506) \cdot x_2 + 319.358 \cdot x_1 \cdot x_2 + 43.042 \cdot x_1^2 + \\ & + 78.626 \cdot x_2^2 + (-358.202) \cdot x_1^2 \cdot x_2 + (-304.869) \cdot x_1 \cdot x_2^2 + 464.753 \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 + (-1.185) \cdot x_1^3 + \\ & + (-35.377) \cdot x_2^2 \cdot x_2 +, t_p(0,938) < t_r(2,23) \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} \text{КДЗВ}_{\text{серія II}} = & 64.105 + (-16.758) \cdot x_1 + (-22.609) \cdot x_2 + (-53.773) \cdot x_1 \cdot x_2 + 25.085 \cdot x_1^2 + \\ & + 55.002 \cdot x_2^2 + 94.279 \cdot x_1^2 \cdot x_2 + 147.612 x_1 \cdot x_2^2 + (-311.254) \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 + (-3.555) \cdot x_1^3 + (-47.750) \cdot \\ & \cdot x_2^3, t_p(0,970) < t_r(2,23) \end{aligned} \quad (3.15)$$

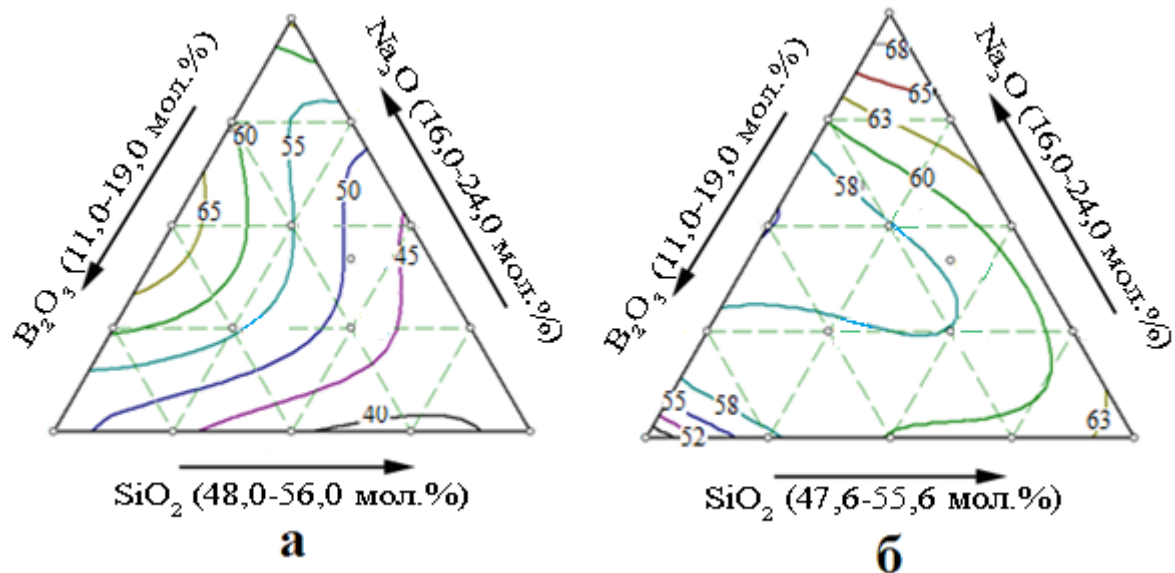


Рис. 3.14 – Залежність коефіцієнту дзеркального відбиття червоних покриттів (%) від вмісту базових компонентів: а – серія I; б – серія II (з Fe_2O_3)

Червоні покриття складів 1–10 при введенні в них оксиду заліза набули кращих показників: чистота кольору (27–47% – I серія; 37–60% – II серія) та світлота (12–18% – I серія; 18–26% – II серія) (табл. 3.8).

Колірний тон жовтих покриттів, при додаванні Fe_2O_3 , змінився не суттєво: 581–586 нм – серія I (рис. 3.15, а), 583–586 нм – серія II (рис. 3.15, б), проте розбіг значень став меншим.

Рівняння регресії колірного тону жовтих покриттів обох серій експерименту:

$$\lambda_{\text{серія I}} = 580.929 + 13.247 \cdot x_1 + 13.836 \cdot x_2 + 11.985 \cdot x_1 \cdot x_2 + (-18.769) \cdot x_1^2 + (-26.130) \cdot x_2^2 + (-29.845) \cdot x_1^2 \cdot x_2 + (-19.178) \cdot x_1 \cdot x_2^2 + 23.270 \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 + 10.666 \cdot x_1^3 + 16.513 \cdot x_2^3, \\ t_p(0,797) < t_r(2,23) \quad (3.16)$$

$$\lambda_{\text{серія II}} = 584.058 + 1.479 \cdot x_1 + (-11.321) \cdot x_2 + 18.718 \cdot x_1 \cdot x_2 + (-12.140) \cdot x_1^2 + 32.270 \cdot x_2^2 + (-18.791) \cdot x_1^2 \cdot x_2 + (-40.125) \cdot x_1 \cdot x_2^2 + 91.122 \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 + 10.666 \cdot x_1^3 + (-20.115) \cdot x_2^3, \\ t_p(0,862) < t_r(2,23) \quad (3.17)$$

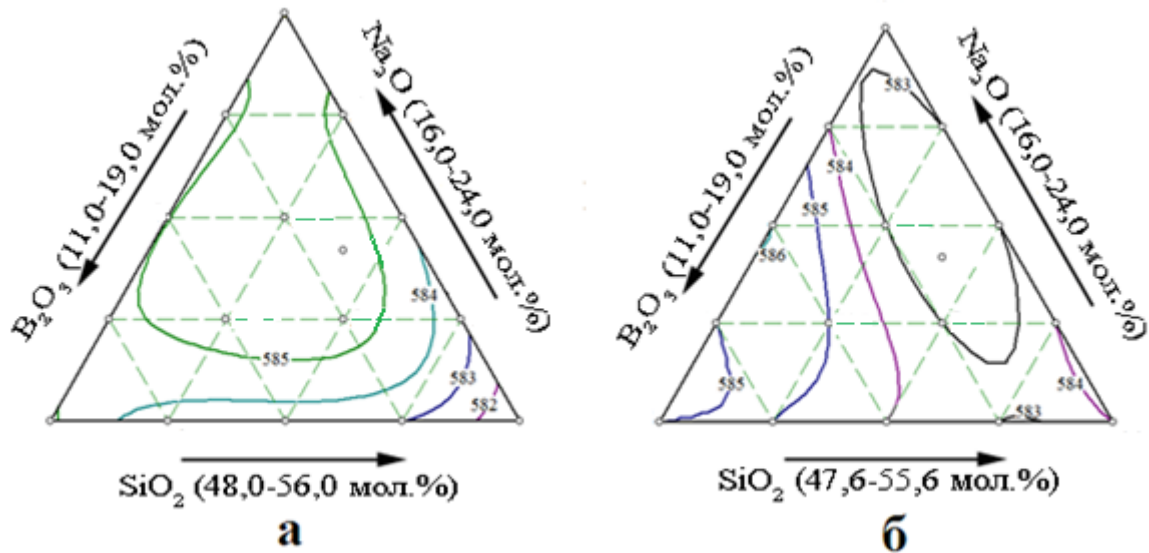


Рис. 3.15 – Залежність колірного тону жовтих покриттів (%) від вмісту базових компонентів: а – серія I; б – серія II (з Fe_2O_3)

Для обох серій дослідів на коефіцієнт дзеркального відбиття жовтих покриттів (рис. 3.16) суттєвий вплив чинить вміст Na_2O – при збільшенні вмісту цього компоненту, збільшується блиск. При цьому, введення оксиду заліза в склооснови призвело до збільшення КДЗВ покриттів: 23–80% – I серія, 37–83% – II серія (табл. 3.8).

Рівняння регресії для КДЗВ жовтих покриттів обох серій експерименту:

$$\begin{aligned} \text{КДЗВ}_{\text{серія I}} = & 39.083 + (-3.915) \cdot x_1 + (-135.004) \cdot x_2 + 242.106 \cdot x_1 \cdot x_2 + 104.126 \cdot x_1^2 + \\ & + 395.658 \cdot x_2^2 + 112.825 \cdot x_1^2 \cdot x_2 + (-79.174) \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_2 + (-868.188) \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 + (-69.925) \cdot x_1^3 + \\ & + (-259.525) \cdot x_2^3, \quad t_p(0,914) < t_t(2,23) \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} \text{КДЗВ}_{\text{серія II}} = & 44.950 + 35.861 \cdot x_1 + 43.482 \cdot x_2 + 114.65 \cdot x_1 \cdot x_2 + (-34.608) \cdot x_1^2 + (-126.057) \cdot x_2^2 + \\ & + (-75.754) \cdot x_1^2 \cdot x_2 + (-107.754) \cdot x_1 \cdot x_2^2 + (-214.140) \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 + 35.555 \cdot x_1^3 + 80.580 \cdot x_2^3, \\ & t_p(0,903) < t_t(2,23) \end{aligned} \quad (3.19)$$

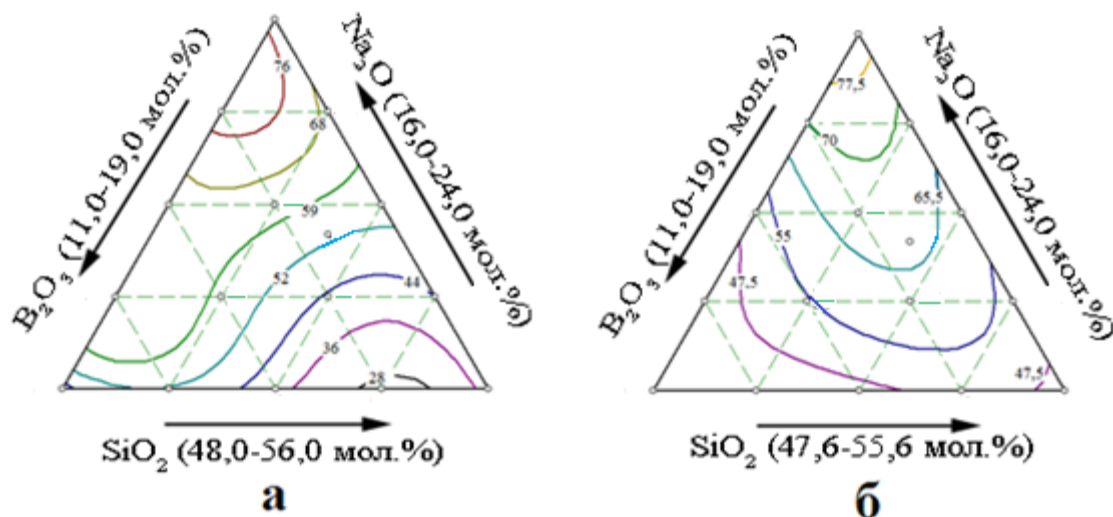


Рис. 3.16 – Залежність коефіцієнту дзеркального відбиття жовтих покриттів (%) від вмісту базових компонентів: а – серія I; б – серія II (з Fe_2O_3)

Введення додатку 0,4 мол.% Fe_2O_3 в склади безфтористих емалей 1–10, в яких кількість Na_2O 16–22 мол.%, B_2O_3 – 11–17 мол.%, а SiO_2 – 50–56 мол.%, суттєво збільшило значення світлоти жовтих покриттів (табл. 3.8). Ця зміна світлоти як жовтих, так і червоних покриттів в указаній області складів пояснюється збільшенням показника КДВ склооснов без пігментів. Чистота кольору жовтих покриттів має не суттєві зміни, які для більшості складів лежать в межах помилки дослідів (табл. 2.2).

Таким чином, введення в склади склоемалей 0,4 мол.% Fe_2O_3 різко змінило такі характеристики покриттів, як коефіцієнт дифузного відбиття емалей без пігменту і колірний тон покриттів з красним селенокадмієвим пігментом [144]. Ці факти можуть свідчити про зміну мікроструктури дослідних стекол, дослідження якої приведено на прикладі скла 10, що розташоване в центрі області концентраційного трикутника, в якій спостерігається максимальний рівень зміни оптико-колірних характеристик покриттів із введенням в їх склади оксиду заліза.

На рис. 3.17 подано РЕМ- знімки з поверхні зламу скла 10 та цього ж скла з 0,4 мол.% Fe_2O_3 , введеного замість SiO_2 після протравлення 2% HF протягом 40 секунд, які було зроблено за допомогою РЕМ-106І. На рис. 3.18 приведені

криві диференційно-термічного аналізу цих стекол, які отримані на дериватографі Q-1500D.

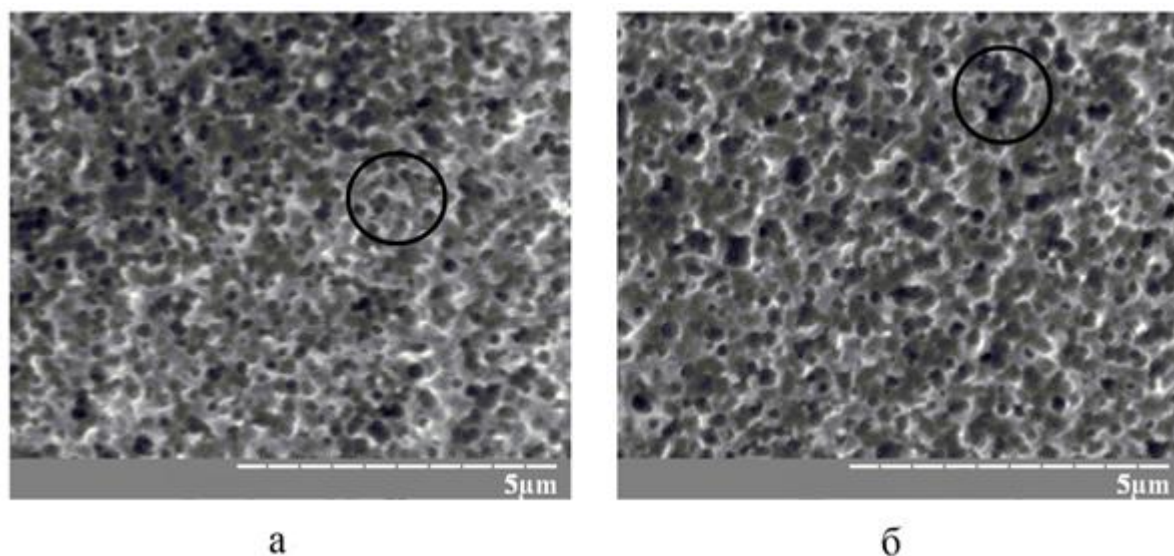


Рис. 3.17 – Мікроструктура дослідного скла: а – склад №10; б – склад №10 з 0,4 мол.% Fe_2O_3



Рис. 3.18 – Диференційно-термічний аналіз дослідного скла: а – склад №10; б – склад №10 з 0,4 мол.% Fe_2O_3

Результати досліджень (рис. 3.17, а) показали наявність в первинному склі ліквіаційної структури крапельного вигляду [85]. Причому на кривій ДТА (рис. 3.18, а) спостерігається роздвоєння ендоефекту розм'якшення цього скла – 575 та 660°C і один пік розплавлення при температурі 790°C. Введення в склооснову добавки оксиду заліза призвело до укрупнення, злиття крапель

(рис. 3.17, б). При цьому більш рельєфно проявились два піка ендоефекту розм'якшення і знизилась їх температури – 550 та 620°C. На ендоефекті розплавлення скла проявилось роздвоєння кривої ДТА в температурних максимумах 780 та 855°C (рис. 3.18, б). Тобто, результати даних досліджень свідчать про активізацію процесів диференціації (розшарування) скла з введенням Fe_2O_3 [145].

Такі зміни у мікроструктурі стекол проявляються в стрімкому рості інтенсивності глушіння покриттів (збільшення коефіцієнту дифузного відбиття) оскільки їх випал є фактично додатковою термообробкою ліквуючих стекол. На рентгенівській установці ДРОН-3 отримали дифрактограми покриттів, які було випалено при температурі 820°C протягом 4 хвилин. Емаль 10 характеризується аморфним гало (рис. 3.19, а), а емаль, яка містить Fe_2O_3 , має на дифрактограмі досить виражені піки, які відносяться до $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (рис. 3.19, б).

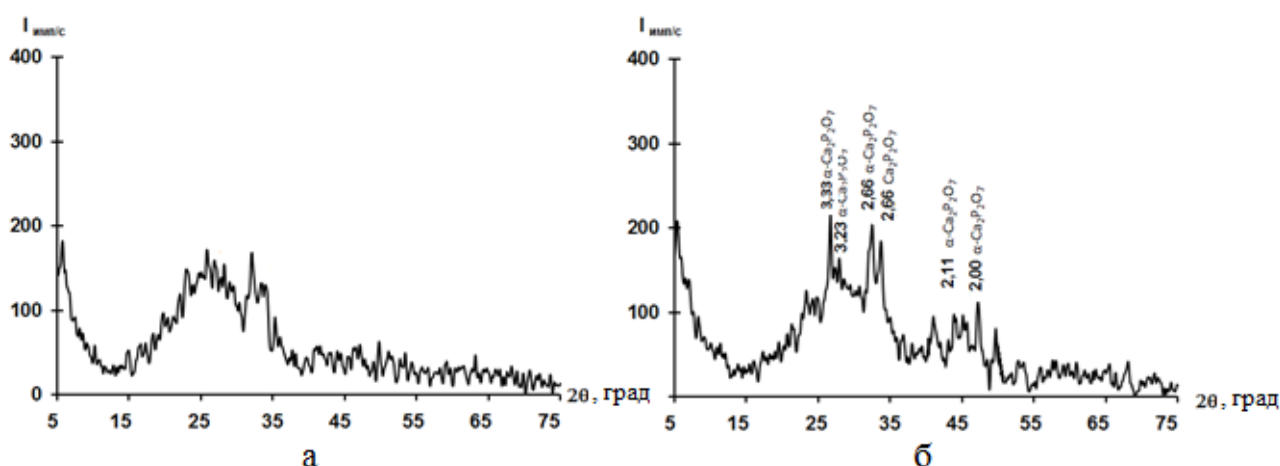


Рис. 3.19 – Рентгенофазовий аналіз дослідних покриттів: а – склад №10; б – склад №10 з 0,4 мол.% Fe_2O_3

Таким чином, введення модифікуючого додатку Fe_2O_3 у кількості 0,4 мол.% замість SiO_2 в скломалі, які не містять фтору, дозволило отримати в лабораторних умовах червоні та жовті покриття із стабільними колірними характеристиками, для яких найбільш раціональною температурною випалу є 820°C. За візуальною оцінкою декоративного зовнішнього вигляду та комплексу технологічних, експлуатаційних і оптико-колірних властивостей дослідних покриттів, серед всіх складів визнано склад №16 з 0,4 мол.% Fe_2O_3 (табл. 3.6).

Емалеві шлікери на основі фрити №16 з додаванням червоного та жовтого пігментів (4 мас.ч) наносили на металеві заґрунтовані зразки і випалювали на ТОВ «Новомосковський посуд» в печі для випалу покривних емалей №8 та в печі «Декор» (табл. 3.9) на 07.02.13 р.

Таблиця 3.9 – Режими випалу покривних емалей на ТОВ «Новомосковський посуд»

Назва печі	Номер зони									Швидкість конвеєру, м/хв.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Піч №8	490	710	790	840	850	860	850	800	740	3,3
Піч «Декор»	600	620	740	830	840	850	840	820	720	2,3

За візуальною оцінкою покриття жовтого кольору, випалені при обох режимах, характеризуються високими декоративними властивостями: яскравим кольором, бездефектною поверхнею та високим блиском. Покриття червоного кольору мають добру оплавленість та бездефектність, при випалі в печі №8 – бордовий колір, а в печі «Декор» – бордово-червоний. Оптико-колірні показники емалі №16, після виробничого випалу, наведені в табл. 3.10.

Таблиця 3.10 – Оптико-колірні показники склопокриття (емаль №16), після випалу на ТОВ «Новомосковський посуд»

Назва печі	Червоні покриття			Жовті покриття		
	λ , нм	L, %	КДзВ, %	λ , нм	L, %	КДзВ, %
№8	>700	15	59	584	54	48
Декор	>700	12	69	583	50	53

Таким чином, дослідна безфториста емаль №16, як склооснова для червоних покриттів з селенокадмієвим пігментом, забезпечує високі колірні характеристики зразків при випалі в лабораторних умовах, однак не відтворює колірні характеристики пігменту №1024, який додається в шлікер при випалі в виробничих конвеєрних печах.

Подальше вдосконалення безфтористої емалі №16 проводили в двох напрямках: варіювання співвідношення решти компонентів дослідних емалей

(TiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , CaO) та введення до складу модифікуючого додатку MnO_2 , який як і оксид заліза, зменшує в'язкість та сприяє збільшенню легкоплавкості.

3.4 Дослідження впливу TiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 та CaO на властивості фрит та оптико-колірні характеристики емалевих покриттів

Для подальшого вдосконалення розробленого складу емалі №16, було досліджено вплив компонентів TiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 та CaO на властивості безфтористих емалевих склофрит та колірні характеристики покриттів. При цьому не змінювали оптимальне співвідношення основних компонентів натрійборосилікатної системи (Na_2O – 19,3; B_2O_3 – 12,4; SiO_2 – 50,9 мол.%), яке було встановлено в попередніх дослідженнях, а також вміст K_2O – 2,1 мол.% та Fe_2O_3 – 0,4 мол.%.

Діоксид титану, як зазначалось в підрозділі 1.4, надає емалі ряд цінних властивостей, таких як підвищення хімічної стійкості, зниження температури плавлення та ін. Однією з найцінніших властивостей є кристалізація титану в момент випалу емалевих покриттів. Саме за заглушеністю емалевого шару можна спрогнозувати кінцевий колір покриття. Фосфорний ангідрид, що є одним із склоутворюючих оксидів, з амфотерним оксидом алюмінію надає ряд цінних властивостей емалям (покращення хімічної стійкості та міцності), в тому числі викликає зниження розчинності діоксиду титану в розплавах, що сприяє кристалізації його при малих концентраціях в емалях [4, 146]. Координаційне оточення катіонів алюмінію киснем змінюється в залежності від кислотно-основних властивостей силікатного розплаву. Четверна координація найбільш стійка для алюмінію, тому кисень, що вноситься лужними оксидами, витрачається в першу чергу на переведення алюмінію в каркас скла, що покращує ступінь його зв'язності. Оксид кальцію в силікатних емалях благоприємно впливає на розтічність та змочувальну здатність, хімічну стійкість емалевих фрит та блиск покриттів [88, 89].

Вибір складу багатокomпонентної стеклофрити для емалі навіть у вузькій галузі досліджень при зміні невеликої кількості факторів – 4-х компонентів

складу, як у нашому випадку є найскладнішою проблемою. При виконанні досліджень необхідно вирішити два основних завдання – максимально зменшити кількість експериментальних точок, що вирішує питання часу і вартості проведених досліджень, а також знайти оптимальну точку складу по комплексу властивостей, по яких отримані математичні моделі.

Для побудови експерименту був використаний симплекс-центроїдний план 4-го порядку (рис. 3.20). Вміст дослідних компонентів TiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 та CaO загальною сумою 14,5 мол.% змінювався від 2,0 до 8,5 мол.% з інтервалом 3,25 мол.% (табл. 3.11).

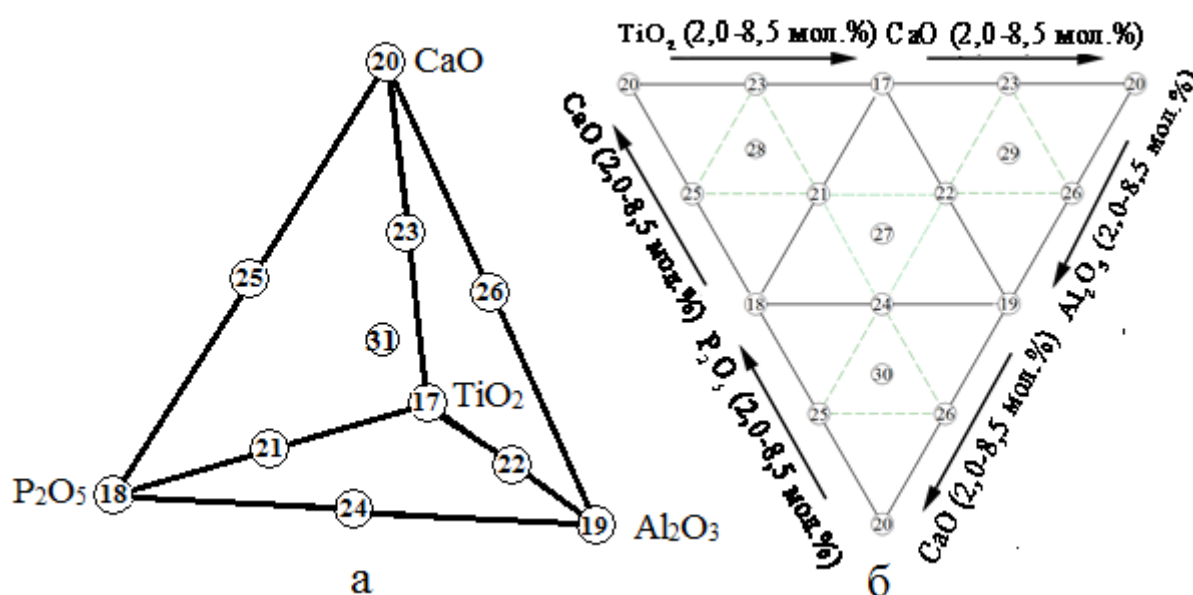


Рис. 3.20 – Симплекс-центроїдний план експерименту 4-го порядку та номери склооснов: а – тетраедр – в графічному рисунку не представлені склади, які розташовані по центру граней; б – розгортка тетраедру – не представлений склад, який розташований в центрі симплексу

Таблиця 3.11 – Хімічний склад дослідних склооснов, мол.%

№	План в псевдокомпонентах				Вміст компонентів									
	X1 (TiO_2)	X2 (P_2O_5)	X3 (Al_2O_3)	X4 (CaO)	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	Σ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
17	1	0	0	0	51,3	12,4	19,3	2,1	8,5	2,0	2,0	2,0	0,4	100,0
18	0	1	0	0	51,3	12,4	19,3	2,1	2,0	8,5	2,0	2,0	0,4	100,0
19	0	0	1	0	51,3	12,4	19,3	2,1	2,0	2,0	8,5	2,0	0,4	100,0
20	0	0	0	1	51,3	12,4	19,3	2,1	2,0	2,0	2,0	8,5	0,4	100,0

Продовження табл. 3.11

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
21	1/2	1/2	0	0	51,3	12,4	19,3	2,1	5,25	5,25	2,0	2,0	0,4	100,0
22	1/2	0	1/2	0	51,3	12,4	19,3	2,1	5,25	2,0	5,25	2,0	0,4	100,0
23	1/2	0	0	1/2	51,3	12,4	19,3	2,1	5,25	2,0	2,0	5,25	0,4	100,0
24	0	1/2	1/2	0	51,3	12,4	19,3	2,1	2,0	5,25	5,25	2,0	0,4	100,0
25	0	1/2	0	1/2	51,3	12,4	19,3	2,1	2,0	5,25	2,0	5,25	0,4	100,0
26	0	0	1/2	1/2	51,3	12,4	19,3	2,1	2,0	2,0	5,25	5,25	0,4	100,0
27	1/3	1/3	1/3	0	51,3	12,4	19,3	2,1	4,17	4,17	4,16	2,0	0,4	100,0
28	1/3	1/3	0	1/3	51,3	12,4	19,3	2,1	4,17	4,17	2,0	4,16	0,4	100,0
29	1/3	0	1/3	1/3	51,3	12,4	19,3	2,1	4,17	2,0	4,17	4,16	0,4	100,0
30	0	1/3	1/3	1/3	51,3	12,4	19,3	2,1	2,0	4,17	4,17	4,16	0,4	100,0
31	1/4	1/4	1/4	1/4	51,3	12,4	19,3	2,1	3,63	3,63	3,62	3,62	0,4	100,0

В табл. 3.12 наведена характеристика варки скла та особливості отриманої фрити за візуальною оцінкою.

Таблиця 3.12 – Характеристика варки емалей

№ склооснови	Тривалість, хв	Температура, °С	Колір фрити, результати проби на «коржик»	Примітка
17	90	1250–1270	Коричневий, прозоре	Варилась без ускладнень
18	112	1280–1300	Сіро-кремовий, повністю заглушене	При варці розділялась на дві фази: рідку та більш тугоплавку, на воді майже не фритувалось, утворився суцільний кусок
19	110	1280–1290	Зелено-коричневий, заглушене всередині	Варилась при підвищених температурах
20	115	1250–1270	Зеленувато-салатовий, прозоре	Варилась без ускладнень
21	105	1250–1270	Коричневий, заглушене	Варилась без ускладнень
22	105	1250–1270	Коричневий, прозоре	Варилась без ускладнень
23	90	1250–1270	Блідо-коричневий, прозоре	Варилась без ускладнень
24	125	1250–1270	Сіро-кремовий, повністю заглушене	Варилась без ускладнень
25	100	1250–1270	Сірий, повністю заглушене	Варилась без ускладнень
26	70	1250–1270	Сіро-зелений, заглушене всередині	Варилась без ускладнень
27	100	1250–1270	Кремово-коричневий, поверхнева кристалізація	Варилась без ускладнень
28	95	1250–1270	Болотний, заглушене	Варилась без ускладнень
29	90	1250–1270	Сіро-зелений, середньої заглушеності	Варилась без ускладнень
30	105	1250–1270	Блідий сіро-зелений, повністю заглушене	Варилась без ускладнень
31	108	1250–1270	Сіро-коричневий, повністю заглушене	Варилась без ускладнень

Як видно з характеристики варки дослідних емалей (табл. 3.12), найбільшу прозорість мають емалі з мінімальним вмістом P_2O_5 та підвищеним вмістом TiO_2 . Зі збільшенням кількості P_2O_5 в складах дослідних емалей зростає заглушеність «коржика». Розплав емалі №18 (максимальний вміст фосфорного ангідриду) під час фриткування на воду утворив суцільний заглушений кусок шорсткого скла. Розділення цього скла в процесі варки на дві рідини різної густини вірогідно можна пояснити утворенням двох скловидних фаз – силікатної та фосфатної [95].

Для дослідних склофрит визначали експериментальним шляхом за стандартними методиками властивості, які представлені в табл. 3.13.

Таблиця 3.13 – Властивості дослідних склофрит

Номер складу емалі	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, град ⁻¹	ТПР, °С	Розтічність, мм	Водостійкість	
				Витрати 0,01н НСІ, см ³ ·г ⁻¹	Клас водостійкості
17	101	575	41	0,14	2/98
18	74	615	17	>0,85	4/98
19	97	570	26	0,18	2/98
20	102	570	35	0,38	3/98
21	102	585	25	0,11	2/98
22	94	570	34	0,11	2/98
23	98	580	35	0,19	2/98
24	99	570	25	0,16	2/98
25	103	590	23	0,30	3/98
26	109	550	35	0,30	3/98
27	101	575	26	0,09	1/98
28	102	590	33	0,23	3/98
29	101	570	32	0,10	1/98
30	116	575	29	0,10	1/98
31	112	570	32	0,13	2/98

В результаті математичної обробки отриманих експериментальних даних і перевірки значимості коефіцієнтів були складені рівняння регресії (3.18–3.21), які адекватно описують залежності «склад склооснови-властивості».

Аналіз зміни показника ТКЛР (рис. 3.21) свідчить про те, що більша кількість стекол має розбіг значень в межах $(94-116) \cdot 10^{-7}$ град⁻¹. Суттєво відрізняється значення ТКЛР $(74 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹) для складу №18 з максимальним вмістом P_2O_5 . Дилатометрична крива ТКЛР цього скла має характерну конфігурацію з так званою «полицею», що свідчить про його двофазну

структуру. Під час варки цього скла спостерігалось розділення розплаву на дві рідини різної густини, які не змішувались. За характером розташування ізоліній на графіках чітко видно (рис. 3.21), що з підвищенням вмісту P_2O_5 до 8,5 мол.% в дослідних стеклах ТКЛР знижується до $74 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$, а зі збільшенням вмісту CaO до 8,5 мол.% – цей показник зростає до $102 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$.

Рівняння регресії для ТКЛР дослідних фрит:

$$\begin{aligned} \text{ТКЛР} = & x_1 \cdot 101 + x_2 \cdot 74 + x_3 \cdot 97 + x_4 \cdot 102 + x_1 \cdot x_2 \cdot 58 + x_1 \cdot x_3 \cdot (-20) + x_1 \cdot x_4 \cdot (-14) + x_2 \cdot x_3 \cdot 58 + \\ & + x_2 \cdot x_4 \cdot 60 + x_3 \cdot x_4 \cdot 38 + x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot 3 + x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot (-51) + x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 15 + x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 219 + x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot \\ & \cdot 1176, t_p(0,984) < t_r(2,23) \end{aligned} \quad (3.18)$$

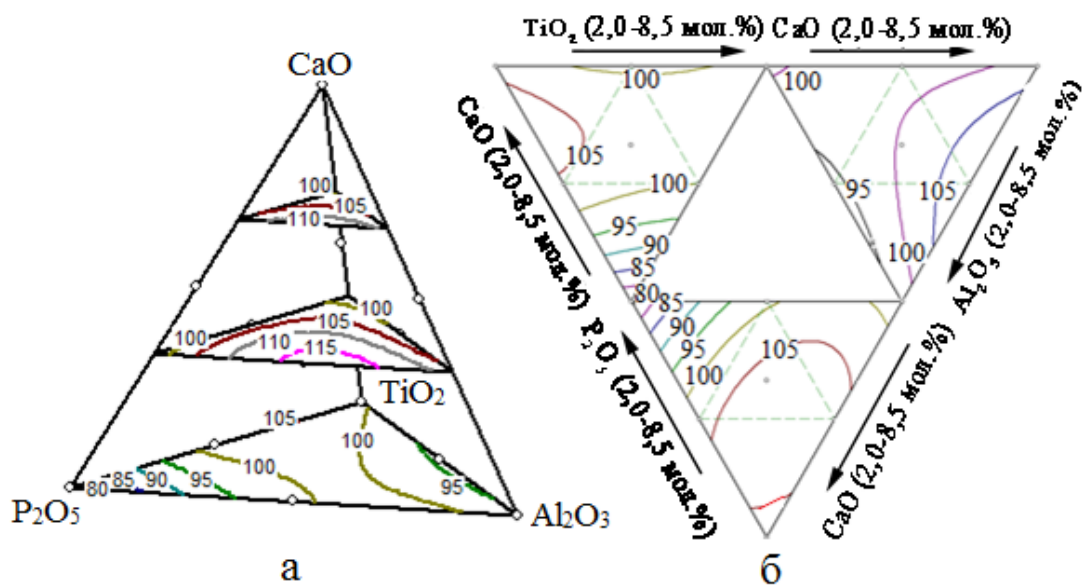


Рис. 3.21 – Залежність ТКЛР ($\alpha \cdot 10^7$, град $^{-1}$) від концентрації дослідних оксидів

Характер ізоліній на графіках залежностей температури початку розм'якшення та розтічності від складу склооснови (рис. 3.22, 3.23) мають обернено пропорційний характер. З підвищенням вмісту P_2O_5 в емалях ТПР підвищується до 615°C, а розтічність понижується до 17 мм. Протилежну дію чинить збільшення вмісту TiO_2 в дослідних емалях: ТПР понижуються до 575°C, а розтічність зростає до 41 мм.

Рівняння регресії для ТПР дослідних фрит:

$$\begin{aligned} \text{ТПР} = & x_1 \cdot 575 + x_2 \cdot 615 + x_3 \cdot 570 + x_4 \cdot 570 + x_1 \cdot x_2 \cdot (-40) + x_1 \cdot x_3 \cdot (-10) + x_1 \cdot x_4 \cdot 30 + x_2 \cdot x_3 \cdot \\ & \cdot (-90) + x_2 \cdot x_4 \cdot (-10) + x_3 \cdot x_4 \cdot (-80) + x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot 105 + x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot 150 + x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 135 + x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 270 + x_1 \cdot \\ & \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot (-2640), t_p (0,895) < t_r (2,23) \end{aligned} \quad (3.19)$$

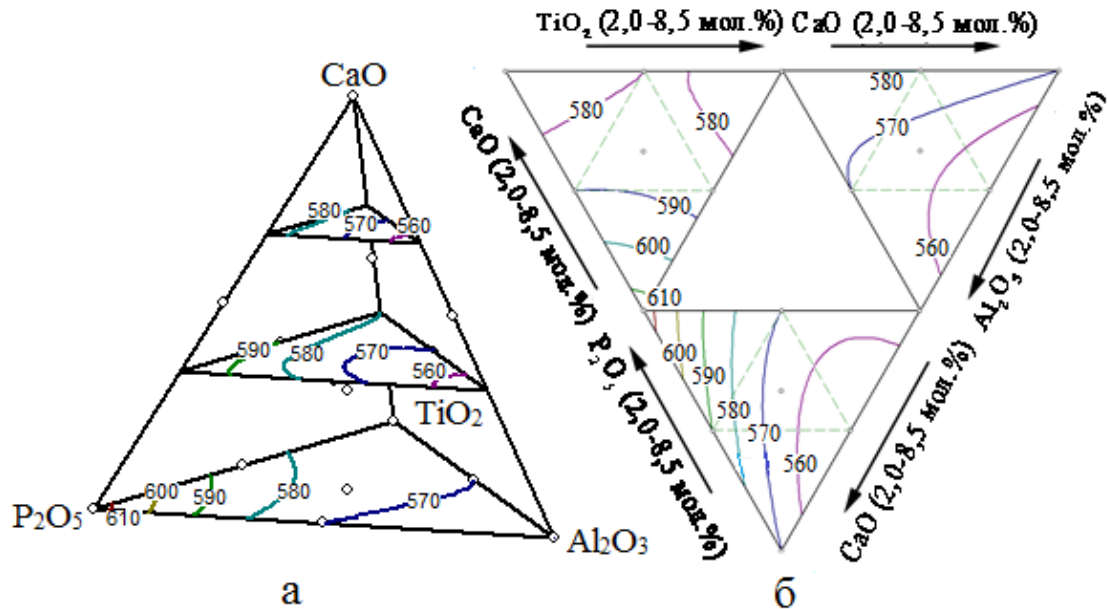


Рис. 3.22 – Залежність ТПР (°C) від вмісту дослідних оксидів

Рівняння регресії для розтічності дослідних фрит:

$$\begin{aligned} \text{Розтічність} = & x_1 \cdot 41,2 + x_2 \cdot 17,1 + x_3 \cdot 26,1 + x_4 \cdot 35,4 + x_1 \cdot x_2 \cdot (-17) + x_1 \cdot x_3 \cdot 1,4 + x_1 \cdot x_4 \cdot \\ & \cdot (-13,6) + x_2 \cdot x_3 \cdot 11,6 + x_2 \cdot x_4 \cdot (-11,8) + x_3 \cdot x_4 \cdot 17,4 + x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (-53,7) + x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot 185,7 + x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot \\ & \cdot (-65,1) + x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 13,2 + x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 268,4, t_p (0,969) < t_r (2,23) \end{aligned} \quad (3.20)$$

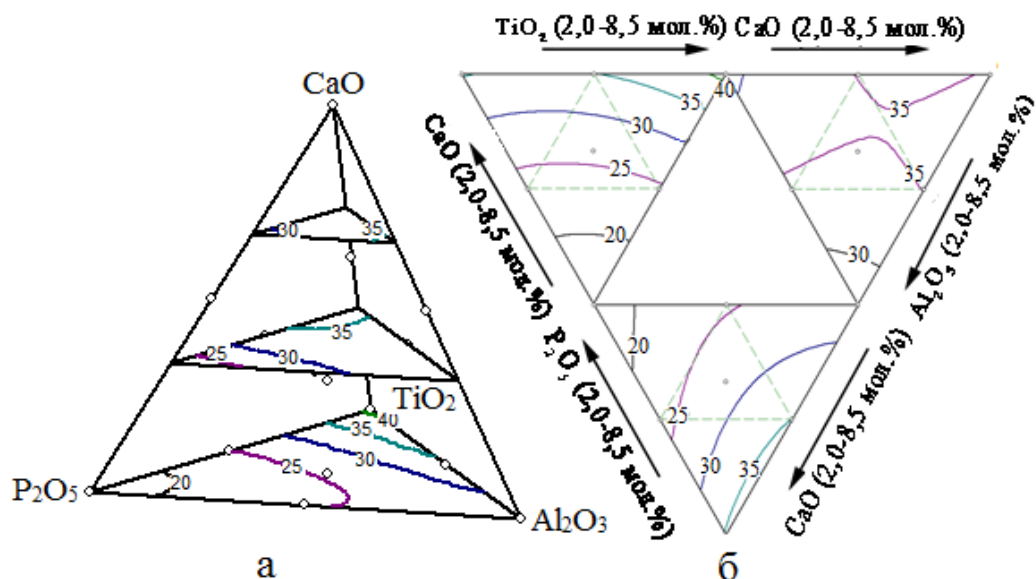


Рис. 3.23 – Залежність розтічності (мм) від вмісту дослідних оксидів

При визначенні в лабораторних умовах водостійкості скла №18 було неможливо визначити точну кількість витраченого 0,01н НСІ на титрування, оскільки його кількість перевищила обсяг 3,5 мл, а сама рідина, в якій знаходилось скло, в процесі експерименту почала мутніти, тобто скло поступово розчинялось у воді. Тому при обробці отриманих даних для побудови залежності «склад склооснови–водостійкість», було прийнято рішення у розрахунках застосовувати значення витрат 0,01н НСІ для цього складу 0,85 мл – нижня межа 4-го гідролітичного класу (3.21). За характером розташування ізоліній на графіку водостійкості (рис. 3.24) чітко видно, що з підвищенням вмісту СаО, а особливо Р₂О₅ в дослідних стеклах, витрати на титрування 0,01н НСІ збільшуються. Позитивний вплив на дану властивість чинить ТіО₂ в дослідній області складів стекол.

Рівняння регресії для водостійкості дослідних фрит:

$$\begin{aligned} \text{Водостійкість} = & x_1 \cdot 0,14 + x_2 \cdot 0,85 + x_3 \cdot 0,18 + x_4 \cdot 0,38 + x_1 \cdot x_2 \cdot (-1,54) + x_1 \cdot x_3 \cdot (-0,2) + \\ & + x_1 \cdot x_4 \cdot (-0,28) + x_2 \cdot x_3 \cdot (-1,42) + x_2 \cdot x_4 \cdot (-1,26) + x_3 \cdot x_4 \cdot 0,08 + x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot 1,38 + x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot 3,12 + \\ & + x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 2,4 + x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot (-2,19) + x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 8,36, \quad t_p(0,781) < t_r(2,23) \end{aligned} \quad (3.21)$$

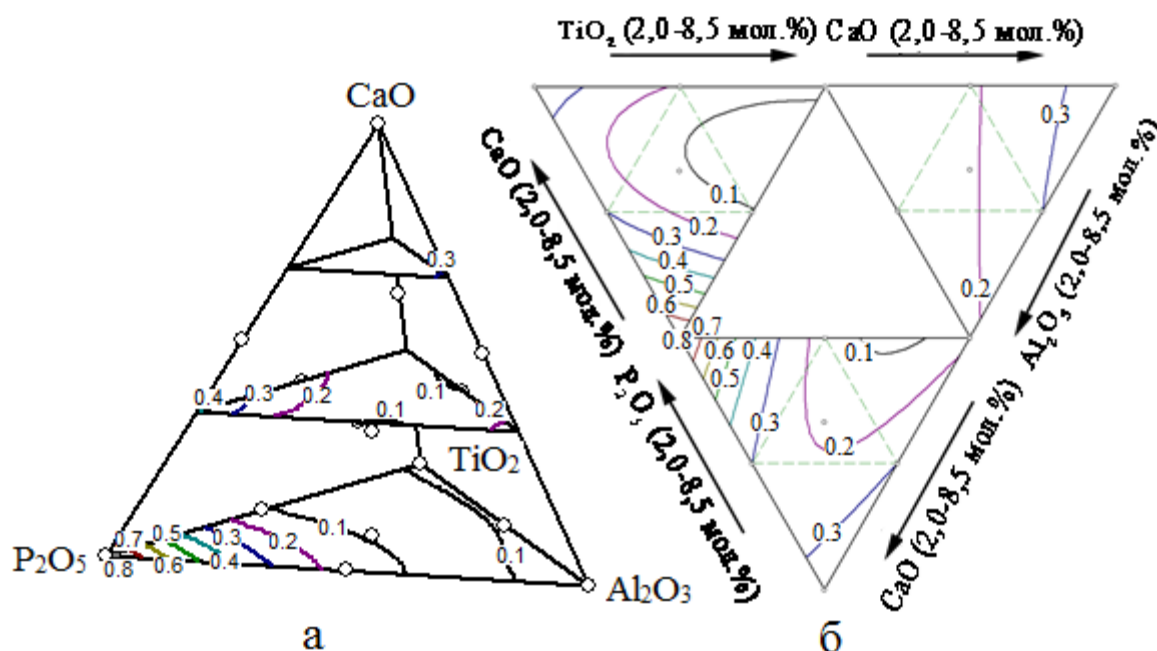


Рис. 3.24 – Залежність водостійкості (витрати 0,01н НСІ, см³·г⁻¹) від вмісту дослідних оксидів

Емалеві шлікери готували за розкладкою, яка приведена в табл.2.1 із використанням пігменту №1024 в кількості 6,0 мас.ч. Отримані шлікери наносили на заґрунтовані пластини та випалювали при температурах 780–800–820°C. В табл. 3.14 наведена порівняльна характеристика оптико-колірних характеристик дослідних покриттів при температурі випалу 820°C. Деякі з них принципово змінюються при використанні склофритт, що містять в більшій кількості P_2O_5 .

Таблиця 3.14 – Оптико-колірні характеристики емалевих покриттів червоного кольору

Показники	Номери емалевих покриттів														
	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Покриття без пігменту															
КДВ, %	45	52	56	61	50	55	55	54	71	36	50	65	59	62	56
Покриття червоного кольору															
КДзВ, %	60	14	67	64	85	56	75	35	48	40	65	68	59	62	57
λ , нм	625	$\geq 700^*$	617	620	700	621	628	700	645	624	619	635	620	640	635
P, %	53	27	63	52	35	54	50	38	41	52	57	47	54	48	48
L, %	20	19	24	21	17	21	21	19	20	20	18	19	22	19	20

$\geq 700^*$ – λ , що знаходиться в пурпурній області графіка МКО

В результаті математичної обробки отриманих експериментальних даних і перевірки значимості коефіцієнтів були складені рівняння регресії (3.22–3.24), які адекватно описують залежності «склад склооснови–оптичні показники».

Характер ізоліній на графіку КДВ безпігментних покриттів (рис. 3.24) має досить складний характер. Можна виділити область складів, що примикають до середини ребра тетраедру $CaO-P_2O_5$, які характеризуються максимальною заглушеністю. Вочевидь, як вже було доказано в підрозділі 3.3, при такому співвідношенні компонентів виділяються фосфати кальцію, які і глушать емалеве покриття. Збільшення кількості TiO_2 , в свою чергу, не впливає на КДВ покриттів без пігменту. В більшості випадків значення КДВ коливається в межах 50–65%.

Рівняння регресії для КДО дослідних покриттів:

$$\begin{aligned}
 \text{КДВ} = & x_1 \cdot 45 + x_2 \cdot 52 + x_3 \cdot 56 + x_4 \cdot 51 + x_1 \cdot x_2 \cdot 6 + x_1 \cdot x_3 \cdot 18 + x_1 \cdot x_4 \cdot 28 + x_2 \cdot x_3 \cdot 0 + x_2 \cdot x_4 \cdot 78 + x_3 \cdot \\
 & \cdot x_4 \cdot (-70) + x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (-99) + x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot 87 + x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 297 + x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 219 + x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot (-1696), \\
 t_p(0,982) < t_r(2,23)
 \end{aligned}
 \quad (3.22)$$

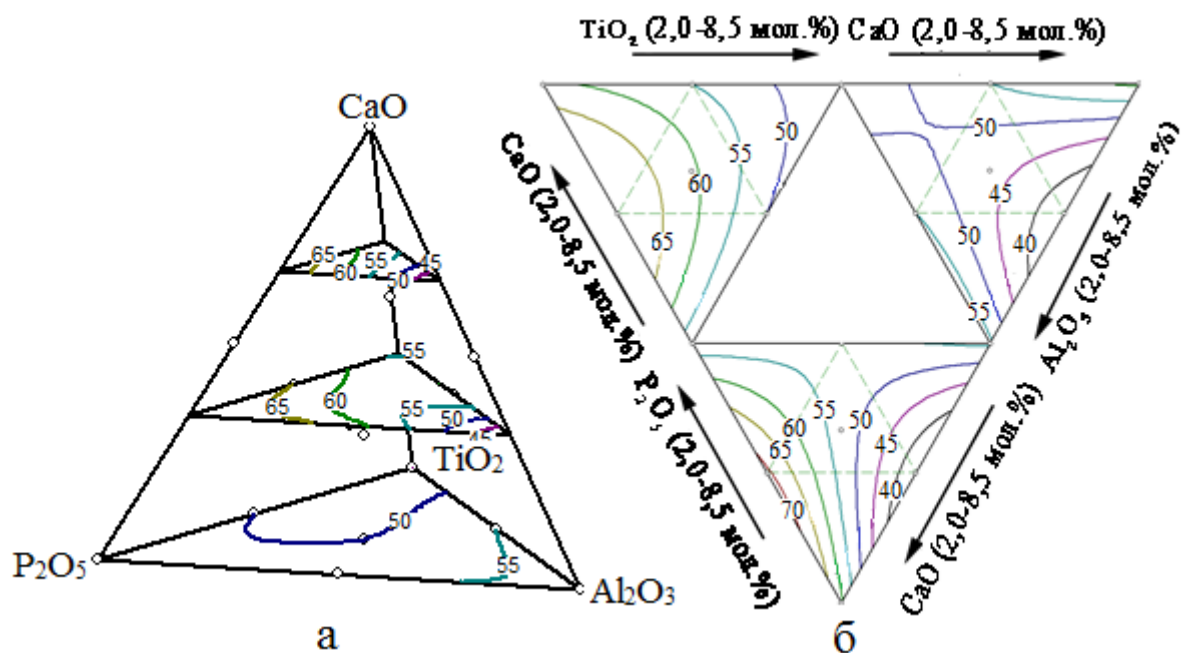


Рис. 3.24 – Залежність КДВ (%) безпігментних покриттів від вмісту дослідних оксидів

Колірний тон більшості покриттів, знаходиться в межах 617–645 нм (табл. 3.14). Відповідно з рівнянням регресії (3.23) та характером ізоліній на симплексі (рис. 3.25) найактивніший вплив на колірний тон дослідних покриттів чинить фосфорний ангідрид: зі збільшенням його кількості, збільшується значення λ і наближується до ділянки пурпурних кольорів графіку МКО. Всі склади стекол в трикутнику $\text{TiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ характеризуються стабільними значеннями колірного тону, що наближаються до помаранчевої ділянки спектру.

Рівняння регресії для колірного тону дослідних покриттів:

$$\begin{aligned}
 \lambda = & x_1 \cdot 625 + x_2 \cdot 700 + x_3 \cdot 617 + x_4 \cdot 620 + x_1 \cdot x_2 \cdot 150 + x_1 \cdot x_4 \cdot 22 + x_2 \cdot x_3 \cdot 166 + x_2 \cdot x_4 \cdot (-60) + \\
 & + x_3 \cdot x_4 \cdot 22 + x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (-1713) + x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot (-696) + x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot (-150) + x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot (-537) + x_1 \cdot x_2 \cdot \\
 & \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 6176, t_p(0,887) < t_r(2,23)
 \end{aligned}
 \quad (3.23)$$

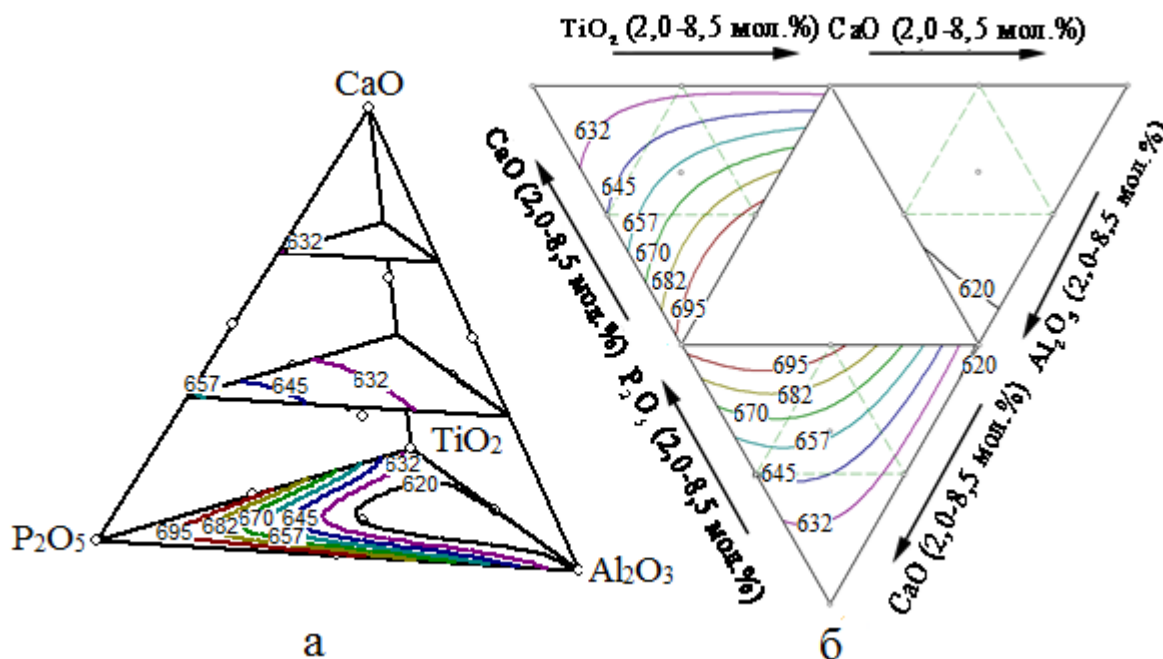


Рис. 3.25 – Залежність колірнього тону (нм) дослідних покриттів від вмісту дослідних оксидів

Показник світлоти змінюється в межах 17–23% (табл. 3.14), тобто розбіг значень незначно перевищує величину помилки досліду (табл. 2.22). Оскільки колірний тон дослідних покриттів відрізняється один від одного, неможливо побудувати залежності чистоти кольору від складу склооснови, оскільки кожному значенню λ відповідає своє значення P . Найменші значення світлоти (19%) і чистоти кольору (27%) мають покриття з найбільшим вмістом P_2O_5 (8,5 мол.%).

Найбільший вплив на показник КДЗВ покриттів чинить P_2O_5 (3.24): при максимальному його вмісті поверхня зразків матова. В дослідному тетраедрі (рис. 3.26) можна виділити область складів максимального блиску, яка примикає до вершини TiO_2 та обмежена вмістом решти компонентів CaO , P_2O_5 та Al_2O_3 по серединам ребер тетраедру – до 5,25 мол.%.

Рівняння регресії для КДЗВ дослідних покриттів:

$$\begin{aligned} \text{КДЗВ} = & x_1 \cdot 60 + x_2 \cdot 14 + x_3 \cdot 67 + x_4 \cdot 64 + x_1 \cdot x_2 \cdot 192 + x_1 \cdot x_3 \cdot (-30) + x_1 \cdot x_4 \cdot 52 + x_2 \cdot x_3 \cdot (-22) + \\ & x_2 \cdot x_4 \cdot 36 + x_3 \cdot x_4 \cdot (-102) + x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot 66 + x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot (-246) + x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 114 + x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 633 + x_1 \cdot x_2 \cdot \\ & x_3 \cdot x_4 \cdot (-2812), \quad t_p(0,673) < t_r(2,23) \end{aligned} \quad (3.24)$$

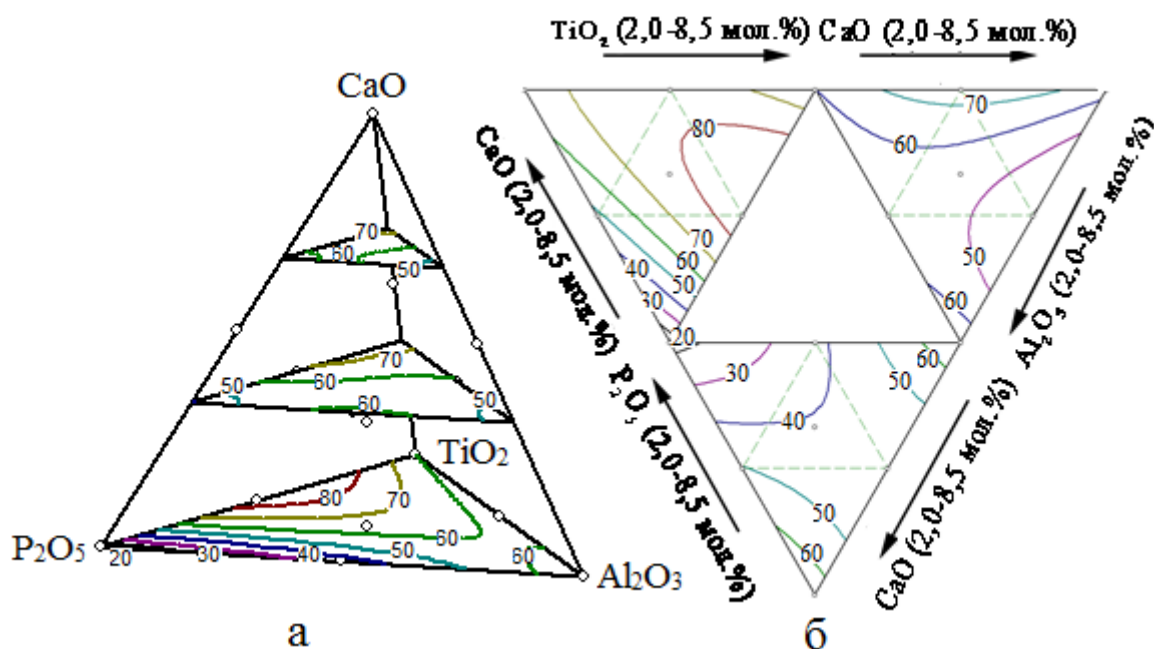


Рис. 3.26 – Залежність КДЗВ (%) дослідних покриттів від вмісту дослідних оксидів

В результаті вивчення впливу на властивості емалі №16 компонентів TiO₂, Al₂O₃, P₂O₅, CaO виявлено наступне. Найбільш аномальну поведінку показав P₂O₅ в межах від 3,63 до 8,5 мол.% в складах емалей. При цьому погіршились абсолютно всі дослідні властивості в порівнянні зі складом №16, наприклад: водостійкість зменшилась з 2 до 4 гідролітичного класу, розтічність понизилась з 29 до 17 мм, ТПР підвищилась з 580 до 615°C. Збільшення вмісту TiO₂ до 8,5 мол.% позитивно впливає на розтічність дослідних фрит (41 мм). За комплексом властивостей дослідних фрит, покриттів та їх зовнішнім виглядом виявлені наступні кращі склади емалей: №17, №22, №23, №29 та №31. Область цих складів обмежена наступним співвідношенням компонентів, мол.%: TiO₂ – 5,25–8,5; P₂O₅ – 2,0–3,63; Al₂O₃ – 2,0–5,25; CaO – 2,0–5,25.

В теорії обробки експериментальних даних добре відомі методи побудови регресійних моделей з мінімізацією суми квадратів відхилень експериментальних і розрахункових точок і метод лінійного програмування для пошуку оптимального рішення. Об'єднуючи ці методи пропонується на основі отриманих математичних моделей для різних властивостей побудувати функцію між складом і сумою квадратів відносних відхилень властивостей від заданого

цільового комплексу властивостей. Для знаходження оптимально складу необхідно знайти мінімум такої функції.

$$F \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{S_{z_i} - S_{r_i}}{S_{z_i}} \right)^2 \right] \quad (3.25)$$

де n – кількість властивостей;

S_z – задане бажане значення властивості;

S_r – розрахункове значення властивості по математичній моделі.

Сучасні програмні засоби, зокрема програма MathCad® фірми MathSoft дозволяє досить просто вирішити таке завдання.

Для розрахунку використовуємо математичні моделі (3.18–3.24), отримані за експериментальними даними в якості локальної функції.

Задаємо бажані значення властивостей і їх вагові коефіцієнти, які дозволять розділити властивості за значимістю в кінцевому результаті розрахунку.

Розтічність	35	$kr:=1$
Водостійкість	0,13	$kv:=0.1$
КДВ	54	$kd:=1$
КДЗВ	62	$kz:=1$
Колірний тон	626	$kc:=1$
Світлота	21	$ks:=1$

Бажані значення властивостей були визначені як середнє арифметичне значень властивостей кращих складів, виділених в результаті експерименту №17, №22, №23, №29 та №31 (табл. 3.13, 3.14)

Задаємо цільову функцію для розрахунку суми квадратів відносних відхилень властивостей залежно від складу.

$$f(x_1, x_2, x_3, x_4) := \left(\frac{r - ras(x_1, x_2, x_3, x_4)}{r} \cdot kr \right)^2 + \left(\frac{v - vds(x_1, x_2, x_3, x_4)}{v} \cdot kv \right)^2 + \left(\frac{d - kdo(x_1, x_2, x_3, x_4)}{d} \cdot kd \right)^2 + \left(\frac{z - kzo(x_1, x_2, x_3, x_4)}{z} \cdot kz \right)^2 + \left(\frac{c - ctn(x_1, x_2, x_3, x_4)}{c} \cdot kc \right)^2 + \left(\frac{s - svt(x_1, x_2, x_3, x_4)}{s} \cdot ks \right)^2 \quad (3.26)$$

Задаємо початковий склад в псевдокомпонентах, обмеження за складом і властивостями і починаємо розрахунковий блок:

$$x1:=1 \quad x2:=0 \quad x3:=0 \quad x4:=0$$

Given

$$x1 \geq 0 \quad x1 \leq 1 \quad x2 \geq 0 \quad x2 \leq 1 \quad x3 \geq 0 \quad x3 \leq 1 \quad x4 \geq 0 \quad x4 \leq 1$$

$$x1 + x2 + x3 + x4 = 1$$

$$\text{розтічність } (x1, x2, x3, x4) \geq 35 \quad \text{розтічність } (x1, x2, x3, x4) \leq 40$$

$$\text{водостійкість } (x1, x2, x3, x4) \geq 0 \quad \text{водостійкість } (x1, x2, x3, x4) \leq 0.20$$

$$\text{КДВ } (x1, x2, x3, x4) \geq 50 \quad \text{КДВ } (x1, x2, x3, x4) \leq 60$$

$$\text{КДЗВ } (x1, x2, x3, x4) \geq 50 \quad \text{КДЗВ } (x1, x2, x3, x4) \leq 80$$

$$\lambda (x1, x2, x3, x4) \geq 620 \quad \lambda (x1, x2, x3, x4) \leq 630$$

$$L (x1, x2, x3, x4) \geq 20 \quad L (x1, x2, x3, x4) \leq 25$$

На основі літературних даних і вимог стандартів для посудних емалевих фрит, обрані межі по розтічність (35–40 мм) і водостійкості (витрати на титрування 0,01н НСІ: 0–0,2 г/см³ – 1–2 гідролітичний клас). Межі оптико-колірних характеристик задавали з урахуванням порівняння візуальної оцінки і величини вказаних характеристик покриттів, які були отримані в результаті численних досліджень, проведених на кафедрі ХТКС.

Знаходимо оптимальний склад як мінімум цільової функції.

$$Q := \text{Minimize } (f, x1, x2, x3, x4)$$

$$Q = \begin{pmatrix} 0.7372 \\ 0.0298 \\ 0.0385 \\ 0.1944 \end{pmatrix} \quad \sum Q = 1$$

Переходимо від складу в псевдокомпонентах до реального складу в мол.%.

$$mx := 8.5 \quad mn := 2$$

$$\text{TiO}_2(x) := x1 \cdot mx + x2 \cdot mn + x3 \cdot mn + x4 \cdot mn \quad \text{TiO}_2(Q) = 6.792$$

$$\text{P}_2\text{O}_5(x) := x1 \cdot mn + x2 \cdot mx + x3 \cdot mn + x4 \cdot mn \quad \text{P}_2\text{O}_5(Q) = 2.194$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3(x) := x1 \cdot mn + x2 \cdot mn + x3 \cdot mx + x4 \cdot mn \quad \text{Al}_2\text{O}_3(Q) = 2.25$$

$$\text{CaO}(x) := x1 \cdot mn + x2 \cdot mn + x3 \cdot mn + x4 \cdot mx \quad \text{CaO}(Q) = 3.264$$

Прораховуємо властивості емалевої стеклофрити для отриманого оптимального складу за наявними математичним моделям.

$$\text{розтічність } (Q_1, Q_2, Q_3, Q_4) = 37$$

$$\text{водостійкість } (Q_1, Q_2, Q_3, Q_4) = 0.15$$

$$\text{КДВ} (Q_1, Q_2, Q_3, Q_4) = 53.081$$

$$\text{КДЗВ} (Q_1, Q_2, Q_3, Q_4) = 69.23$$

$$\lambda (Q_1, Q_2, Q_3, Q_4) = 628.06$$

$$L (Q_1, Q_2, Q_3, Q_4) = 20.435$$

Для перевірки отриманих даних нами в межах близьких до розрахункового оптимального складу було виплавлено наступну скломаль №32, мол. %: SiO_2 – 51,5; TiO_2 – 6,4; B_2O_3 – 12,5; Al_2O_3 – 2,4; CaO – 3,6; K_2O – 2,1; Na_2O – 19,4; P_2O_5 – 2,1. Цей склад емалі характеризується наступними властивостями: розтічність – 32 мм, водостійкість (витрати 0,01н HCl) – $0,06 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$; оптико-колірними показниками покриттів без пігменту: КДВ – 54%; з червоним пігментом №1024: λ – 620 нм, L – 19%, КДЗВ – 59%. Розроблена безфториста емаль для яскравозабарвлених покриттів пройшла виробничі випробування на ТОВ «Новомосковський посуд» та рекомендована для впровадження в виробництво емалевого посуду (ДОДАТОК Б).

3.5 Модифікація дослідних склофрит сумісним введенням оксидів заліза та марганцю

Відомо [95], що функцію плавнів в силікатних стеклах можуть виконувати оксиди заліза та марганцю, які є дешевими та легкодоступними матеріалами. Тому для зниження температури випалу безфтористих емалевих покриттів може бути раціональним введення у склад базової склооснови №16 (табл. 3.6) поряд з модифікуючим додатком Fe_2O_3 також MnO_2 в незначній кількості – до 0,4 мол. %.

Вказане сприятиме фізичному та хімічному знебарвленню фрити [6, 89], що має важливе значення при отриманні яскравозабарвлених склопокриттів з високою чистотою кольору. Піролюзит (MnO_2) під час варки вже при температурі 550°C розкладається на оксид марганцю та кисень. Окис марганцю надає склу фіолетовий колір, який доповнює жовтий, що утворюється від дії оксиду заліза, тобто є фізичним освітлювачем. Кисень окиснює оксид заліза (II) до оксиду заліза (III), тобто є хімічним освітлювачем.



В табл. 3.13 приведено співвідношення модифікуючих додатків в складі базової склооснови №16, а також колір фрит та їх властивості.

Таблиця 3.13 – Кількість модифікуючих додатків Fe_2O_3 та MnO_2 (мол.%) та властивості дослідних фрит

Оксида	Номери складів				
	16	16-1	16-2	16-3	16-4
Fe_2O_3 , мол.%	0,4	0,3	0,2	0,1	-
MnO_2 , мол.%	-	0,1	0,2	0,3	0,4
Співвідношення $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2$	4 : 0	3 : 1	1 : 1	1 : 3	0 : 4
Властивості склофрит					
ТКЛР, 10^7 град^{-1}	91	100	100	100	100
ТПР, $^{\circ}\text{C}$	580	570	570	570	570
Водостійкість, витрати на титрування 0,01н HCl , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0,12	0,18	0,20	0,20	0,17
Розтічність, мм	29,8	31,3	33,6	32,2	32,5
Колір фрити	зелений	блідо-зелений	блідо-жовтий	сіро-рожевий	фіолетовий

Результати варки підтвердили припущення щодо змішаного знебарвлення фрити при співвідношенні забарвлюючих оксидів 1:1 (склад №16-2). На відміну від інших, фрита має блідо-жовтий колір (табл. 3.13).

Результати досліджень показують, що введення до складу легкоплавкого оксиду MnO_2 , сприяє незначному зниженню температури початку розм'якшення (табл. 3.13) та водостійкості дослідних фрит (рис. 3.30), розтічність при цьому збільшується з 29,8 до 33,6 мм (рис. 3.31).

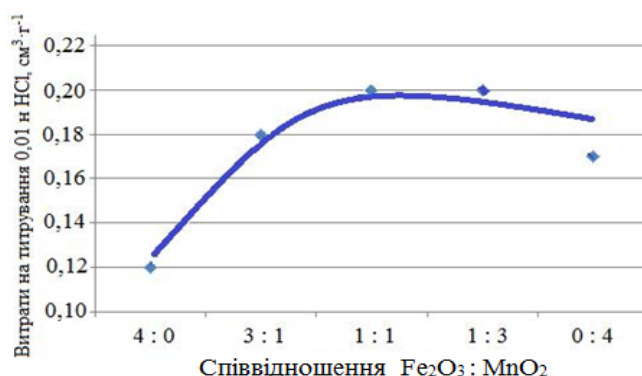


Рис. 3.30 – Залежність водостійкості ($\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) емалевих фрит від вмісту Fe_2O_3 та MnO_2

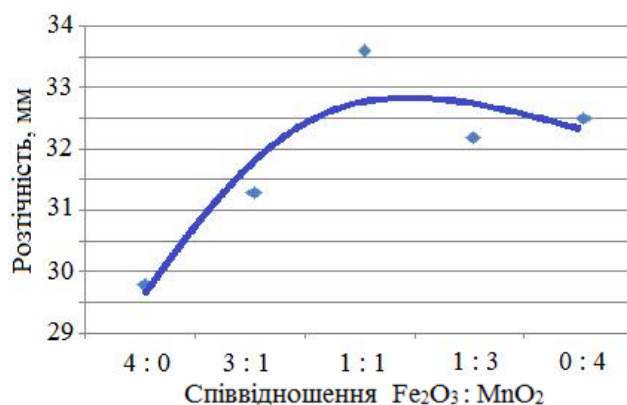


Рис. 3.31 – Залежність розтічності (мм) емалевих фрит від вмісту Fe_2O_3 та MnO_2

Емалеві шлікери готували за прийнятою для даної роботи стандартною розкладкою (табл. 2.1). При випалі в муфельній печі ($780\text{--}840^\circ\text{C}$, 4 хв.) були отримані склопокриття без пігментів та червоні емалеві покриття. Кращим за візуальною оцінкою є склопокриття на основі емалі №16-2, співвідношення $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2$ у її складі становить 1:1. Оптимальна температура випалу дослідних покриттів – 820°C , яка є нижчою, ніж у виробничому режимі (табл. 3.9).

Оптико-колірні характеристики склопокриттів червоного кольору, випалених в лабораторних умовах при найбільш раціональній температурі (820°C), представлені в табл. 3.14.

Таблиця 3.14 – Оптико-колірні характеристики дослідних покриттів

Властивості	Номери склофрит (співвідношення $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2$)				
	16 (4 : 0)	16-1 (3 : 1)	16-2 (1 : 1)	16-3 (1 : 3)	16-4 (0 : 4)
Коефіцієнт дифузного відбиття (КДВ) склошару (без пігменту), %	49	61	59	58	59
Характеристики емалевих покриттів червоного кольору					
Довжина хвилі (λ), нм	660	640	640	647	640
Чистота кольору (Р), %	44	50	50	49	50
Світлота (L), %	15,5	21,1	20,9	19,2	20,5
Коефіцієнт дзеркального відбиття (КДЗВ), %	63	67	84	83	62

Коефіцієнт дифузного відбиття покриттів, які не вміщують пігмент, дозволяє оцінити їх ступінь глушіння. При співвідношенні Fe_2O_3 до MnO_2 3 : 1 суттєво збільшується КДВ покриттів (з 49 до 61%), а при подальшій заміні в стеклах Fe_2O_3 на MnO_2 залишається практично на постійному рівні (рис. 3.32).

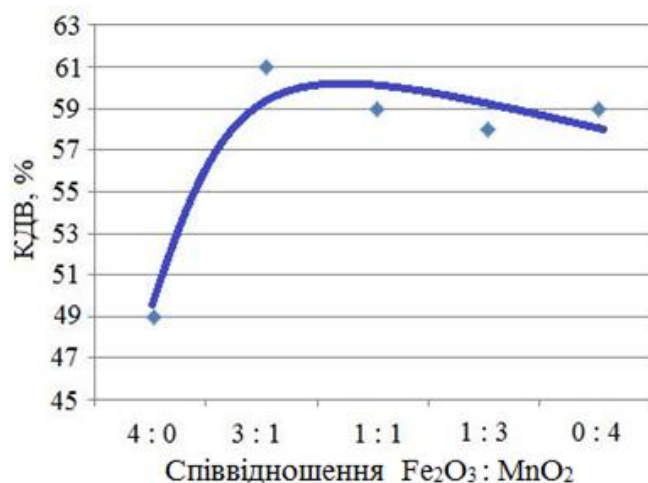


Рис. 3.32 – Залежність КДВ (%) емалевих покриттів без пігменту від співвідношення Fe_2O_3 та MnO_2

Більша заглушеність безпігментних склопокриттів вплинула і на значення колірного тону червоного склошару (рис. 3.33). Він змістився в короткохвильову область червоного кольору ($\lambda=640$ нм). Останнє свідчить про наявність більш яскравого та стабільного червоного кольору з вмістом у складі емалі MnO_2 .

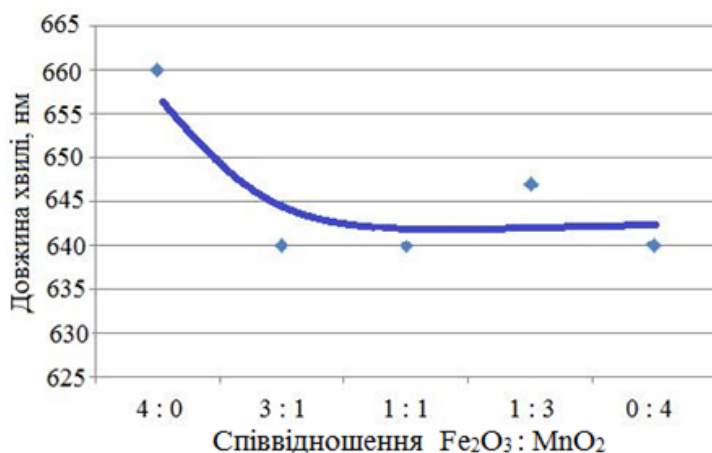


Рис. 3.33 – Залежність колірного тону (нм) емалевих покриттів від співвідношення Fe_2O_3 та MnO_2

Слід відмітити і про зміну чистоти кольору червоного склошару, яка покращилась на 4–6%. Цьому сприяв MnO_2 , так як він є освітлювачем склооснови (рис. 3.34) [88].

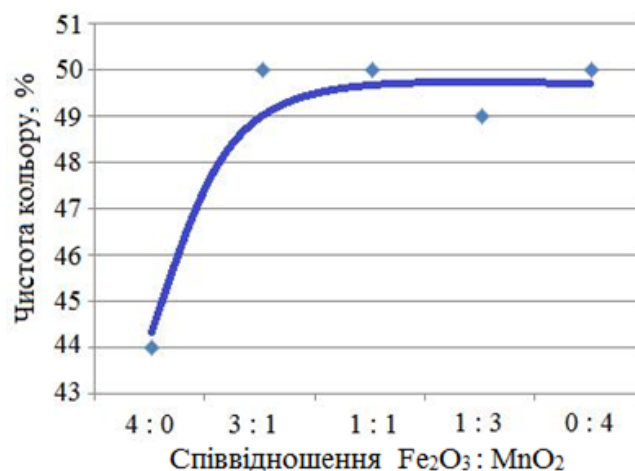


Рис. 3.34 – Залежність чистоти кольору (%) емалевих покриттів від співвідношення Fe_2O_3 та MnO_2

Таким чином, дослідні емалеві склопокриття, випалені в лабораторних умовах характеризуються щільною гладкою поверхнею яскраво-червоного кольору з високим блиском.

Для порівняння властивостей вказані склопокриття випалювались і у виробничих умовах ТОВ «Новомосковський посуд» за температурним режимом печі №8 для випалу покривних емалей (табл. 3.9). За візуальною оцінкою, покриття при лабораторному випалі мають яскравий червоний колір та добрий блиск (62–84%), а при виробничому – червоно-бордовий з дещо меншим блиском (44–76%). Значення колірного тону відповідають пурпурній області спектру ($\lambda \geq 700$ нм). Тобто температура випалу у виробничих умовах занадто висока для дослідних покриттів, що приводить до окиснення червоного кадмієвого пігменту.

Підвищення значень КДВ безпігментних емалей сприяло збільшенню показника світлоти (рис. 3.35) червоних покриттів на 5–6% при лабораторному випалі, проте, при виробничому цей показник є значно нижчим і практично незмінним в залежності від склооснови.

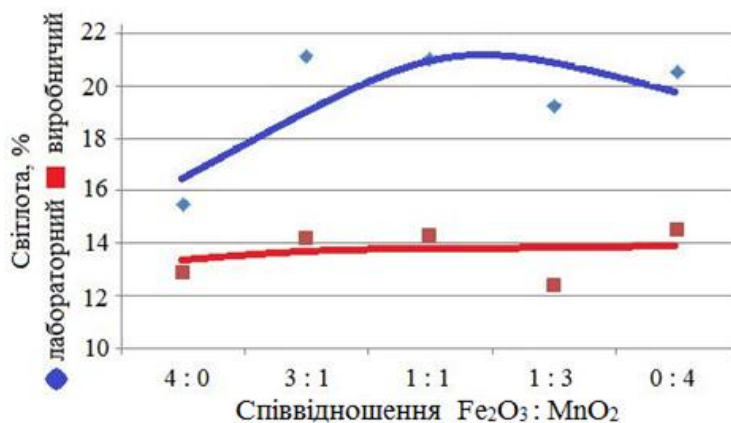


Рис. 3.35 – Залежність показника світлоти (%) від співвідношення Fe_2O_3 та MnO_2 при лабораторному випалі (820°C) та виробничому (піч №8)

КДЗВ в залежності від складу склооснови підвищився на 20–21%, особливо при співвідношенні оксидів заліза та марганцю 1:1 та 1:3 (табл. 3.13). Криві КДЗВ лабораторного та виробничого випалів емалевих покриттів майже ідентичні, з тією різницею, що при виробничому випалі значення блиску значно менші (рис. 3.36).

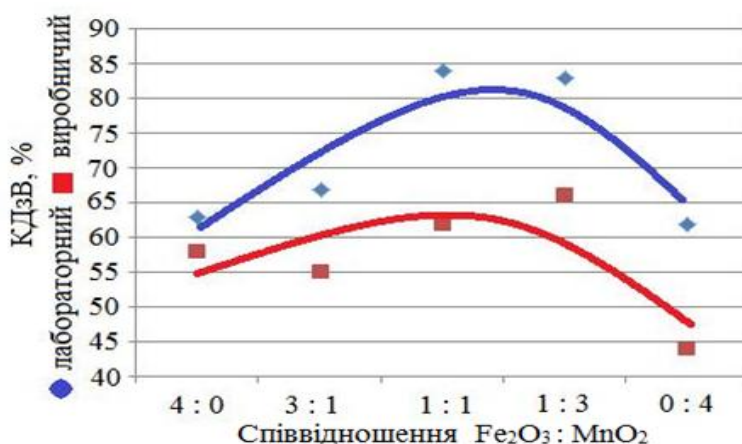
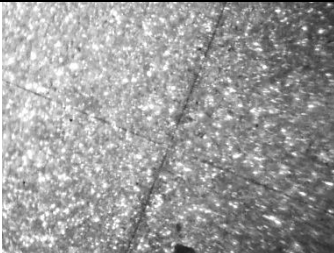
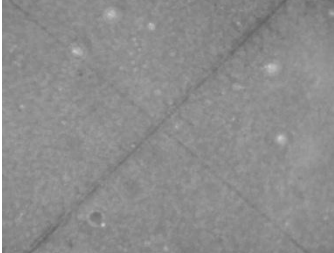
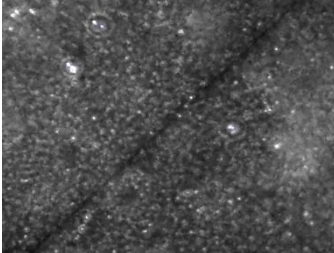


Рис. 3.36 – Залежність КДЗВ (%) емалевих покриттів від співвідношення Fe_2O_3 та MnO_2 при лабораторному випалі (820°C) та виробничому (піч №8)

Для підтвердження легкоплавкості емалі були проведені дослідження із використанням стереоскопічного мікроскопу МБС-10 [122] базової №16 і №16-2 емалей при нагріванні їх до оптимальної температури випалу (820°C) та витримки при цій температурі протягом хвилини. Результати спостережень занесені до табл. 3.15.

Таблиця 3.15 – Зміна поверхні склошару при нагріванні склопокриттів червоного кольору

№ емалі	Температура нагріву, °С	Вигляд покриття під час спостереження	Характеристика процесу випалу
16	600		Спостерігається виділення газових бульбашок, що свідчить про виділення залишкової вільної води шлікеру та конституційної води в результаті дегідратації каолініту і інших глинистих мінералів.
16-2	600		В порівнянні з №16 спостерігається активне виділення газових бульбашок, що свідчить про більш інтенсивне зниження в'язкості емалі.
16	820		Через більшу в'язкість емалі газові бульбашки виділяються і лопаються повільніше, при цьому виспини запливають не так швидко, в зв'язку з цим поверхня склошару не є щільною, присутні уколи.
16-2	820		Виділення газових бульбашок закінчується швидше, якість поверхні склошару більш гладка і щільна.
16	550		При зниженні температури на покритті ще спостерігається багато газових бульбашок та пористість емалевого склошару.
16-2	550		В порівнянні з №16 на покритті незначна кількість газових бульбашок, емаль є більш щільною та краще оплавленою.

За результатами досліджень введення до складу базової емалі №16 легкоплавкого компоненту MnO_2 навіть в незначній кількості (0,1–0,4 мол. %) замість Fe_2O_3 , сприяє поліпшенню легкоплавкості, знебарвлює фрити, а також

покращує оптико-колірні характеристики яскравозабарвлених склопокриттів червоного кольору [147].

При виробничому випалі емалі відтворюють оптико-колірні характеристики склошару лабораторного випалу, але з дещо нижчими показниками. Колірний тон зміщується в пурпурну область видимого спектру, що є небажаним. Це можна пояснити довготривалим випалом покриттів та занадто високою температурою випалу для даного типу емалей, яка сягає в окремих зонах печі до 850°C.

Таким чином, встановлена принципова можливість отримання безфтористих яскравозабарвлених емалевих покриттів червоного кольору шляхом введенням до складу дослідної емалі модифікуючих додатків Fe_2O_3 та MnO_2 у незначних концентраціях. Розроблені емалеві склопокриття із заданими колірними показниками є більш легкоплавкими ($t_{\text{вип}}=820^\circ\text{C}$), відповідають 2-му гідролітичному класу та можуть бути використані при емалюванні сталевого посуду, а також рекомендовані до випробувань в промислових умовах з низькотемпературним короткотривалим режимом випалу для великогабаритних виробів газової апаратури [148].

За результатами проведених досліджень були отримані якісні легкоплавкі безфтористі яскравозабарвлені емалеві покриття, які характеризуються стабільними значеннями оптико-колірних характеристик. З урахуванням потреб виробництва в легкоплавких емалях, доцільною є розробка і легкоплавких білих титанових емалей для внутрішнього та зовнішнього нанесення.

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБКА БІЛИХ ТИТАНОВИХ ЕМАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ ВНУТРІШНЬОГО ТА ЗОВНІШНЬОГО НАНЕСЕННЯ

4.1 Вибір базового складу малофтористої титанової склоемалі та модифікація її оксидами Li_2O і BaO

Більшість підприємств Європейського союзу вже тривалий час використовують фрити зі зниженою температурою випалу, але розробки в цьому напрямку продовжуються [5]. Крім того, вітчизняними та зарубіжними дослідниками [1, 7, 86] проводяться роботи із синтезу та впровадження у виробництво безфтористих та малофтористих білих титанових емалей. Отримання якісних склопокриттів досягається шляхом варіювання основних компонентів натрійборосилікатної системи та заміщення фторидів на лужні оксиди [86]. Також проводяться дослідження з вдосконалення режиму випалу титанових покриттів: пропонується після випалу повторно нагрівати емаль до визначеної температури та витримувати вироби певний час для більш інтенсивного виділення анатазу в білих титанових емалях [149].

Для покращення плавлення фрити (зниження температури варіння) та збільшення текучості під час випалу емалі, в склад шихти додають фтористі сполуки. Структурне розташування фтору в склоемалі діє на в'язкість розплаву емалі під час випалу, що впливає на процеси кристалізації та перетворення модифікацій TiO_2 і, відповідно, на оптичні властивості білих титанових покриттів [4].

Основним напрямом створення білої титанової емалі без фтору, або з незначним його вмістом, є коригування складів фтористих емалей, що використовуються на даний момент в емальовальній галузі промисловості зі збереженням або покращенням технологічних властивостей емалевих фрит, а також оптичних та експлуатаційних властивостей покриттів [86].

У виробництві сталевого емальованого посуду багато років використовували для отримання білого покриття класичну титанову фриту ЕСП-117, яка вміщує 5,36 мас.% фтору [1]. Емальований посуд випалювали в конвеєрній печі в 9 зонах з максимальною температурою 860°C та швидкістю конвеєра 3,0 м/хв. В умовах жорсткої економії енергетичних ресурсів в період минулого десятиріччя підприємства з випуску емальованих виробів, зокрема ТОВ «Новомосковський посуд», перейшли на більш легкоплавкі титанові фрити словенської фірми «ЕМО Frite» та міжнародній компанії «FERRO». У цьому зв'язку відбулась зміна температурно-часового режиму випалу виробів в конвеєрній печі: з 9 зон, в яких необхідна температура забезпечувалась за рахунок опалювання електричними нагрівачами, робочими залишились тільки 7 зон. Перша та дев'ята зони опалюються за рахунок тепла з сусідніх зон. Довжина печі 60 метрів, швидкість конвеєру 3,1 м/хв., три зони (5, 6, 7) забезпечують найвищу температуру 840–850°C. В табл. 4.1 представлені режими випалу емальованих виробів в печі №8 та печі для декору на ТОВ «Новомосковський посуд» на 13.05.15. Довжина печі «Декор» 38 метрів, швидкість конвеєру 1,9 м/хв., зони 6, 7, 8 забезпечують найвищу температуру 830–850°C. Таким чином, випалюють легкоплавкі елементи декору посудних виробів.

Таблиця 4.1 – Режимы випалу покривних емалей на ТОВ «Новомосковський посуд»

Назва печі	Номер зони									Швидкість конвеєру, м/хв.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Піч №8	450	700	750	810	840	850	840	790	720	3,1
Піч «Декор»	545	650	760	800	800	830	850	830	780	1,9

З огляду на економічну ситуацію в країні протягом останнього року виникла гостра необхідність розробки вітчизняної легкоплавкої титанової емалі, яка б відповідала вимогам, що пред'являються до емалей, які контактують з харчовими продуктами [3]. Тобто, вміст токсичних речовин в емалевому покритті не повинен перевищувати в модельному розчині оцтової кислоти з масовою долею 4,0% допустимої кількості міграції бору 4 мг/дм³, хрому –

0,1 мг/дм³, нікелю – 0,1 мг/дм³, кобальту – 0,1 мг/дм³, цинку – 1,0 мг/дм³, свинцю – 0,3 мг/дм³, міді – 1,0 мг/дм³, миш'яку – 0,05 мг/дм³, титану – 1,0 мг/дм³, алюмінію – 0,5 мг/дм³, заліза 0,3 мг/дм³, у водній витяжці допустима кількість міграції фтору – 0,5 мг/дм³ (ГОСТ 24788-2001).

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

Склад емалі ЕСП-117 був обраний за базовий для коригування та отримання малофтористої емалі, яка, з одного боку, повинна мати знижену температуру випалу, з іншого – забезпечувати високу хімічну стійкість покриття. У відповідності до літературних джерел [133–135] показника КДВ недостатньо для характеристики відтінків білого кольору. Практичний досвід наукових досліджень білих титанових покриттів свідчить, що підвищення КДВ емалей більше 80% веде до отримання покриттів з явно вираженим жовтим відтінком. У зв'язку з цим, крім КДВ, який визначається на компараторі кольору КЦ-3 [132] при джерелі світла «А», визначали координати кольору (X, Y, Z) при джерелі світла «С» та розраховували [134] ступінь жовтизни (G, %) склошару за формулою (4.1):

$$G = [(1,28X - 1,06Z) / Y] \cdot 100, \quad (4.1)$$

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

За цією формулою, чим вище G, тим більший жовтий відтінок має покриття, при $G \sim 0$ емаль має ахроматичний колір (білий, сірий), а при $G < 0$ володіє блакитним відтінком [135].

Для отримання легкоплавких білих покриттів зі зниженим вмістом фтору використовувалась ідея відомих вчених Павлушніка Миколи Міхєєвича і Ходаковської Рими Яковлівни про так званий «ефект малих додатків» деяких речовин, які впливають на кристалізаційну здатність титанвмісних стекол. Під

малими додатками варто розуміти незначну кількість введених до складу скла компонентів, приблизно 1,5 мол.% [114, 115].

В табл. 4.2 приведені склади та властивості скломалей ЕСП-117, яка випалена в печі №8, та її модифікованого малофтористого аналогу – емалі МФ-1, яка містить в 2,3 рази менше фтору. Фтористі сполуки виконують роль передглушників в процесі формування емалевого покриття. Тому для компенсації послаблення їх каталізуючого впливу на процес кристалізації оксиду титану під час випалу склошару, в складі емалі МФ-1 було збільшено в 2,3 рази вміст P_2O_5 , який за літературними джерелами [1, 89] також сприяє кристалізації титанових емалей. В табл. 4.2 для порівняння приведені властивості титанової емалі компанії «FERRO» марки 2018 (далі «FERRO»), яка випалена в печі №8.

Таблиця 4.2 – Хімічні склади (мас.%) та властивості титанових емалей

Оксиди	Номери емалей		
	ЕСП-117	МФ*-1	«FERRO»
SiO ₂	40,30	40,10	-
TiO ₂	16,65	16,40	-
B ₂ O ₃	15,70	14,40	-
Al ₂ O ₃	4,07	4,96	-
MgO	1,42	2,00	-
K ₂ O	2,46	2,77	-
Na ₂ O	12,02	12,32	-
P ₂ O ₅	1,99	4,67	-
F	5,39	2,38	-
Всього	100,00	100,00	-
Властивості фрит			
Розтічність, мм	35,0	36,0	45,0
Водостійкість, см ³ ·г ⁻¹	0,05	0,07	0,05
Властивості покриттів, температура випалу 800 °С, час – 4 хвилини			
КДВ, %	-	75	-
G, %	-	-0,78	-
КДЗВ, %	-	52	-
Властивості покриттів, піч №8			
КДВ, %	75	72	75
G, %	3,48	7,30	-2,40
КДЗВ, %	65	68	70
Властивості покриттів, піч «Декор»			
КДВ, %	-	63	-
G, %	-	-4,64	-
КДЗВ, %	-	67	-

МФ* – малофториста

Дослідна малофториста емаль МФ-1 має розтічність нижчу, ніж відомі фрити (табл. 4.2). За показником блиску дослідна емаль має значення (КДзВ – 68%), що на рівні з двома відомими виробничими аналогами. За показником жовтизни розроблений аналог має значення $G - 7,30\%$ при випалі в печі №8, що є вищим ніж виробничі емалі ЕСП-117 та «FERRO». Однак, цей показник суттєво змінюється при випалі в лабораторних умовах при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$: $G - -0,78\%$ та на печі «Декор» $G - -4,64\%$.

У відповідності із поставленим завданням: підвищити легкоплавкість фрити без втрати її хімічної стійкості, на основі літературних даних [1, 95, 115] були вибрані оксиди Li_2O та BaO , які активно зменшують в'язкість силікатних стекол. Передбачається, що введення в склад дослідної емалі третього лужного оксиду та другого лужно-земельного з різними радіусами катіонів може привести до підвищення хімічної стійкості та зниження температури випалу склопокриттів.

У вихідну склосмесь МФ-1 вибрані оксиди вводили одночасно понад 100 мас.% у невеликій кількості – 1,25 мас.%, з шагом 0,25 мас.% в якості модифікуючих додатків (табл. 4.3).

Введення до складу емалі МФ-1 Li_2O і BaO не погіршило показник вилугуваності – отримані емалі відповідають першому гідролітичному класу водостійкості (ГОСТ 10134.1-82). Особливо якісно ці добавки вплинули на розтічність більшості дослідних емалей. Цей показник збільшується до співвідношення $\text{Li}_2\text{O}/\text{BaO}=2 : 3$ (рис. 4.1). Найкращу розтічність – 43 мм, має емаль МФ-4 з вмістом 0,5 мас.% Li_2O та 0,75 мас.% BaO .

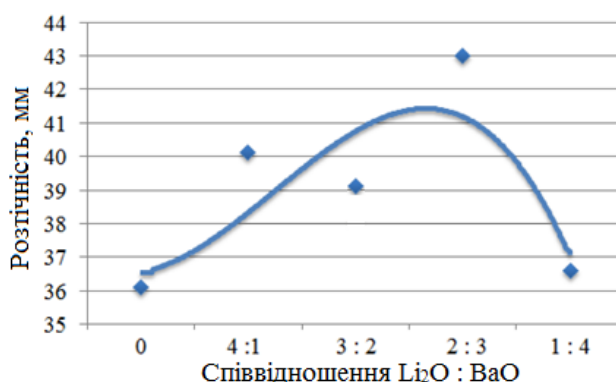


Рис. 4.1 – Залежність розтічності (мм) від співвідношення Li_2O і BaO

Таблиця 4.3 – Вплив вмісту додатків Li_2O і BaO на властивості дослідних емалей і покриттів

Додатки	Номери дослідних емалей			
	МФ-2	МФ-3	МФ-4	МФ-5
Li_2O , мас. %	1,00	0,75	0,50	0,25
BaO , мас. %	0,25	0,50	0,75	1,00
Співвідношення $\text{Li}_2\text{O} : \text{BaO}$	4 : 1	3 : 2	2 : 3	1 : 4
Властивості дослідних фрит				
Розтічність, мм	40,1	39,1	43,0	36,6
Водостійкість, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0,05	0,06	0,06	0,05
Властивості покриттів, температура випалу 800°C , час – 4 хв.				
КДВ, %	78	79	78	76
G, %	4,00	3,22	4,57	0,59
КДЗВ, %	58	78	75	75
Властивості покриттів, піч №8				
КДВ, %	78	80	76	74
G, %	10,14	9,90	5,45	7,50
КДЗВ, %	60	59	67	61
Властивості покриттів, піч «Декор»				
КДВ, %	76	77	73	70
G, %	6,86	6,44	1,24	2,38
КДЗВ, %	77	63	62	66

На рис. 4.2 приведено залежності показників КДВ та КДЗВ, а також ступеню жовтизни (G, %) дослідних покриттів від співвідношення $\text{Li}_2\text{O} : \text{BaO}$ при різних режимах випалу: лабораторний випал при 800°C протягом 4 хвилин і виробничі випали в печах для покривної емалі №8 та декорування «Декор» (табл. 4.1). При лабораторному випалі коефіцієнт дифузного відбиття із введенням модифікуючих додатків практично не змінився: 75–79% (рис. 4.2, а). При випалі в печі №8 та «Декор» (рис. 4.2, б, в) цей показник збільшується при додаванні в МФ-1 Li_2O та BaO у співвідношеннях 4 : 1 та 3 : 2, при подальшій заміні оксиду літію на оксид барію КДВ знижується на 6–7%. Це можна пояснити зменшенням кількості Li_2O в дослідних складах, який згідно літературних джерел [1, 115] є каталізатором кристалізації. Коефіцієнт дзеркального відбиття при лабораторному випалі суттєво зростає від 52 до 78% до співвідношення $\text{Li}_2\text{O}/\text{BaO}=3 : 2$, а при подальшому збільшенні вмісту BaO цей показник практично не змінюється і становить 75%. В печі №8 блиск покриттів практично не змінюється при зазначених співвідношеннях оксидів літію та

барію. Результати випалу дослідних зразків в печі «Декор» показали, що показник блиску пропорційно залежить від співвідношення Li_2O та BaO (рис. 4.2, в)

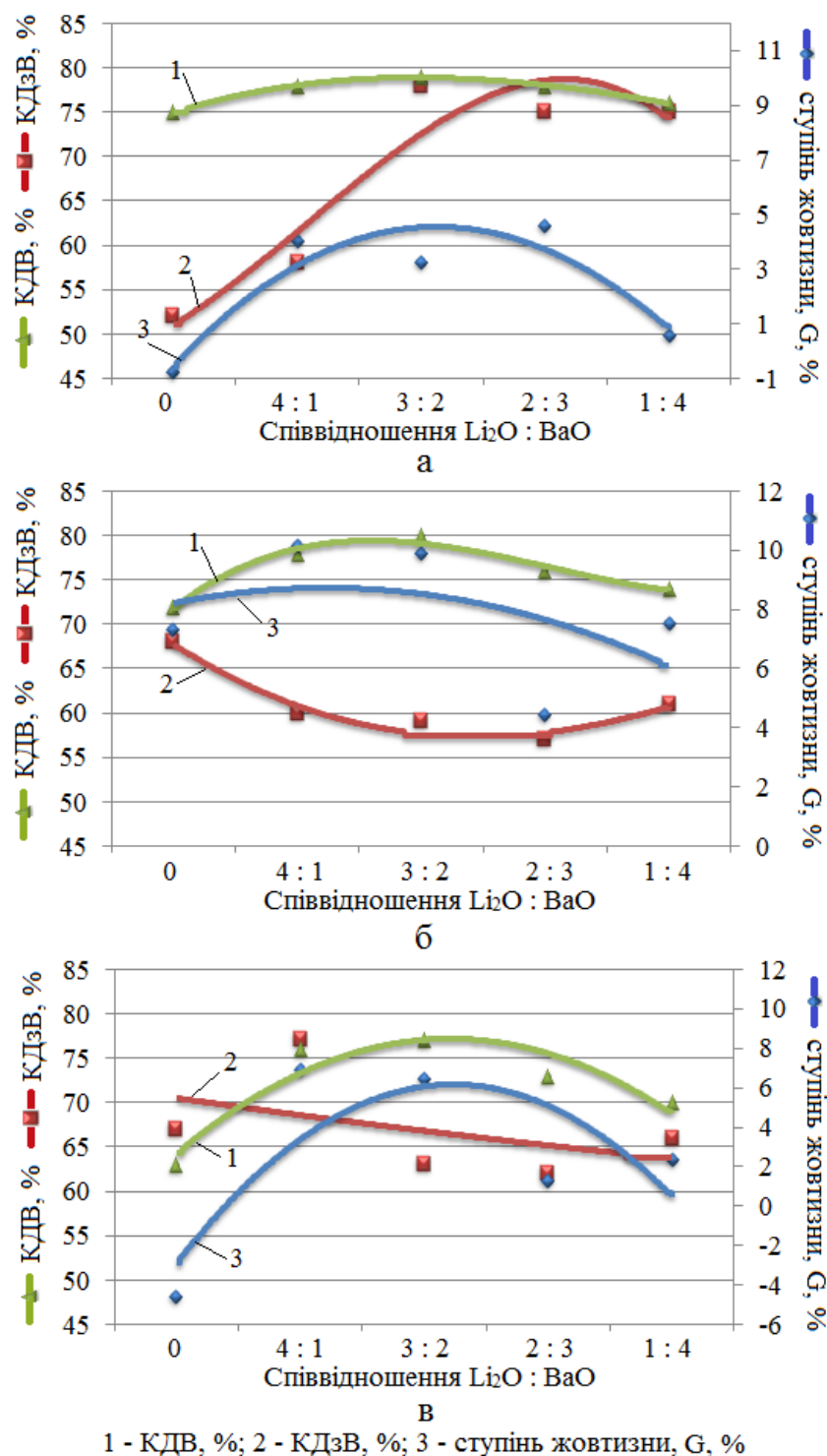


Рис. 4.2 – Залежність КДВ, КДзВ та ступеню жовтизни (G) від співвідношення Li_2O та BaO : а – лабораторний випал ($t_{\text{вип}}=800^\circ\text{C}$); б – виробничий випал (піч №8); в – виробничий випал (піч «Декор»)

Характер кривої ступеню жовтизни покриттів при лабораторному випалі корегується із зміною розтічності дослідних стекол в залежності від співвідношення Li_2O та BaO (рис. 4.1, рис. 4.2, а). Це підтверджує відомий факт впливу надмірного розміру кристалів рутилу і анатазу на ступінь жовтизни титанової емалі [1]. Якщо в'язкість розплаву знижується відбувається швидкий ріст кристалів. Таким чином, найбільш легкоплавка фрита МФ-4 у порівнянні з вихідним складом МФ-1, характеризується більшим ступенем жовтизни при лабораторному випалі (рис. 4.2, а), однак це збільшення з візуальної точки зору не помітне і цей показник наближений до значення G класичної титанової емалі ЕСП-117. В той же час, при виробничих умовах саме фрита МФ-4 при обох режимах випалу (рис. 4.2, б, в) має найнижчі значення жовтизни, особливо після випалу в печі «Декор» ($G - 1,24\%$).

Таким чином, введення в малофтористі емалі тріади лужних компонентів $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$, а також лужно-земельних $\text{MgO}-\text{BaO}$ призвело до суттєвого збільшення розтічності дослідних емалей та покращення оптико-колірних показників покриттів. В той же час водостійкість емалей не знизилась, що можна пояснити полілужним ефектом, який проявляється в склі у разі присутності декількох лужних оксидів, що значно відрізняються радіусами катіонів [1, 89, 115]. За оптико-колірними показниками (КВД, КДЗВ, G) випалу в лабораторних та виробничих умовах, а також за візуальною оцінкою було визначено найкращу склооснову – МФ-4.

Для з'ясування характеру кристалізації в титанових емалях: ЕСП-117, дослідній склоемалі МФ-4, емалі фірми «FERRO» на дериватографі Q-1500D проведено диференційно-термічний аналіз фрит (рис. 4.3). Для ідентифікації кристалічних фаз, які забезпечують ефект глушіння було проведено рентгенофазовий аналіз емалевих покриттів на установці ДРОН-3 (рис. 4.4–4.6).

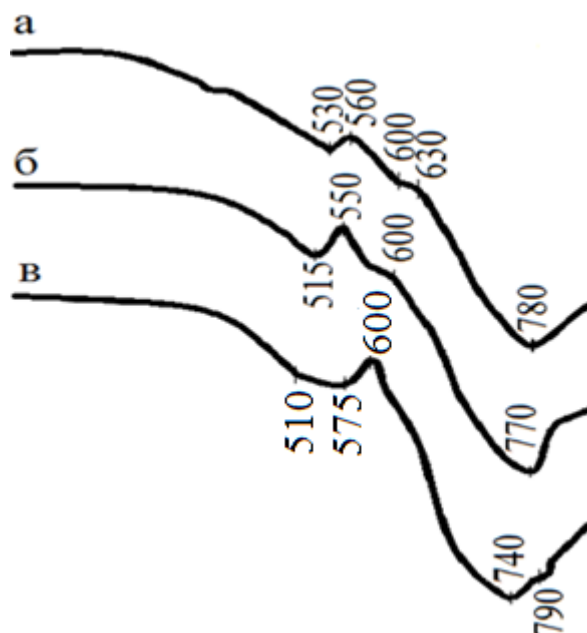


Рис. 4.3 – Криві ДТА титанових емалей: а – ЕСП-117; б – МФ-4; в – «FERRO»

Як видно з рис. 4.3, характер кривих усіх трьох емалей ідентичний. Проте вони відрізняються температурою початку розм'якшення: у дослідної малофтористої фрити вона найменша – 515°C, також ця склофрита характеризується найнижчою температурою екзоефекту початку виділення кристалічної фази – 550°C.

Широка форма ендоефекту на кривій ДТА фрити «FERRO» з двома мінімумами при 490 та 560°C може свідчити про наявність двох різних скловидних фаз у мікроструктурі скла, що підтверджується також наявністю двох ендоефектів (740 та 790°C), які відповідають утворенню розплаву емалі (рис. 4.3, в).

Як видно з рис. 4.4 (а), після витримки фрити ЕСП-117 протягом 1 години при 600°C на рентгенограмі відмічаються незначні малоінтенсивні піки, які неможливо ідентифікувати. Після термічної обробки цієї фрити при 830°C (рис. 4.4, б) фіксується достатня кількість кристалічної фази у вигляді модифікацій TiO_2 .

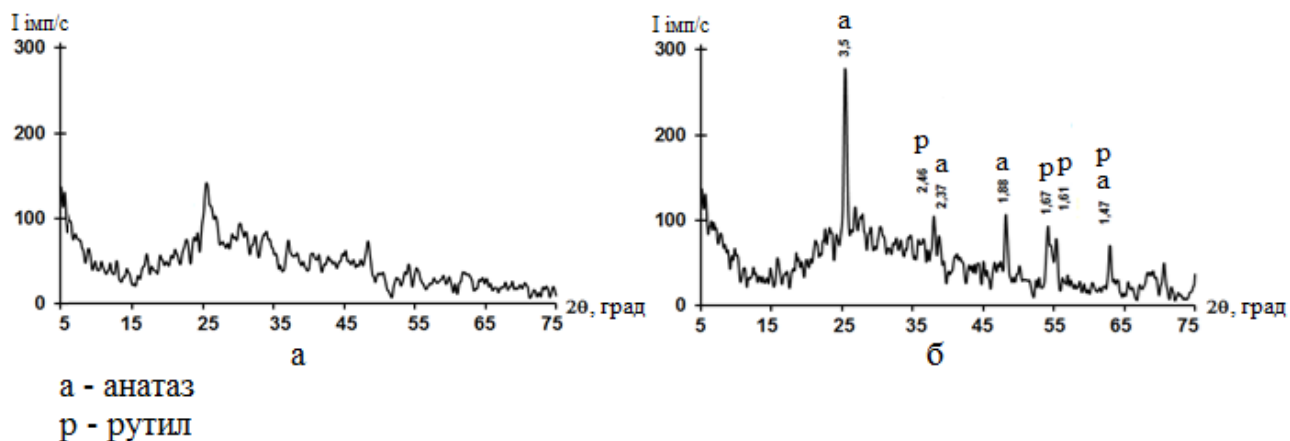


Рис. 4.4 – Рентгенофазовий аналіз емалевого покриття ЕСП-117: а – витримка протягом 1 години при 600°C; б – емалеве покриття після випалу при 830 °C

Дослідна фрита МФ-4 при температурі 600°C також характеризується малоінтенсивними піками (рис. 4.5, а). Проте, в покритті після випалу можна спостерігати чіткі інтенсивні лінії кристалів рутилу та анатазу, що свідчить про більшу заглушеність покриття. Однак, інтенсивність піків рутилу в емалі МФ-4 більше, ніж в ЕСП-117. Тобто, переважаючою кристалічною фазою є рутил (рис. 4.5, б).

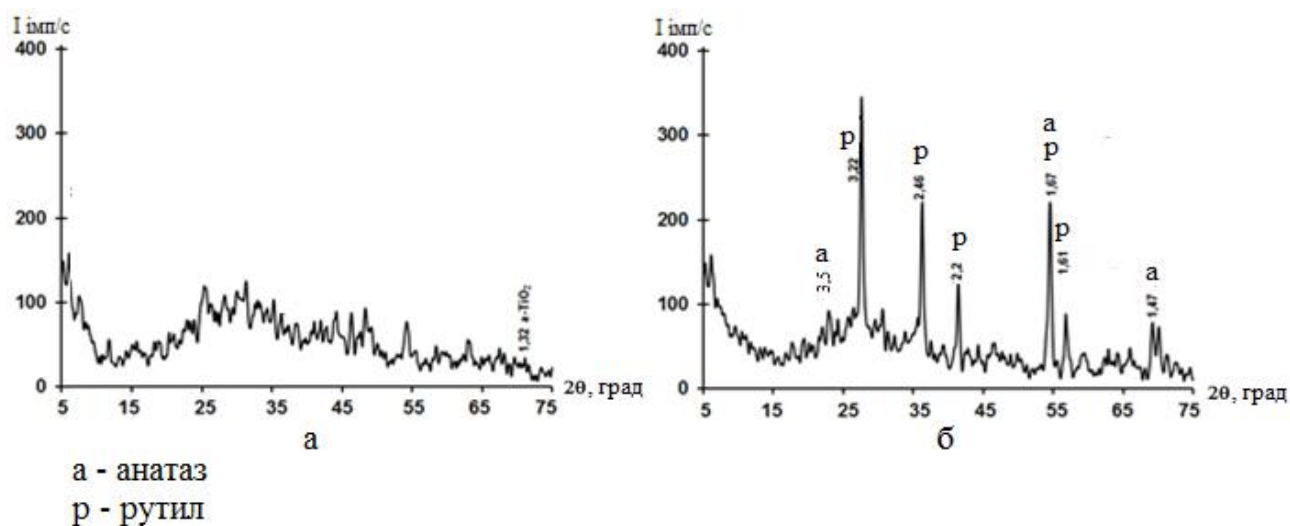


Рис. 4.5 – Рентгенофазовий аналіз емалевого покриття МФ-4: а – витримка протягом 1 години при 600°C; б – емалеве покриття після випалу при 830°C

На рис. 4.6 представлені рентгенограми титанової емалі італійської компанії «FERRO».

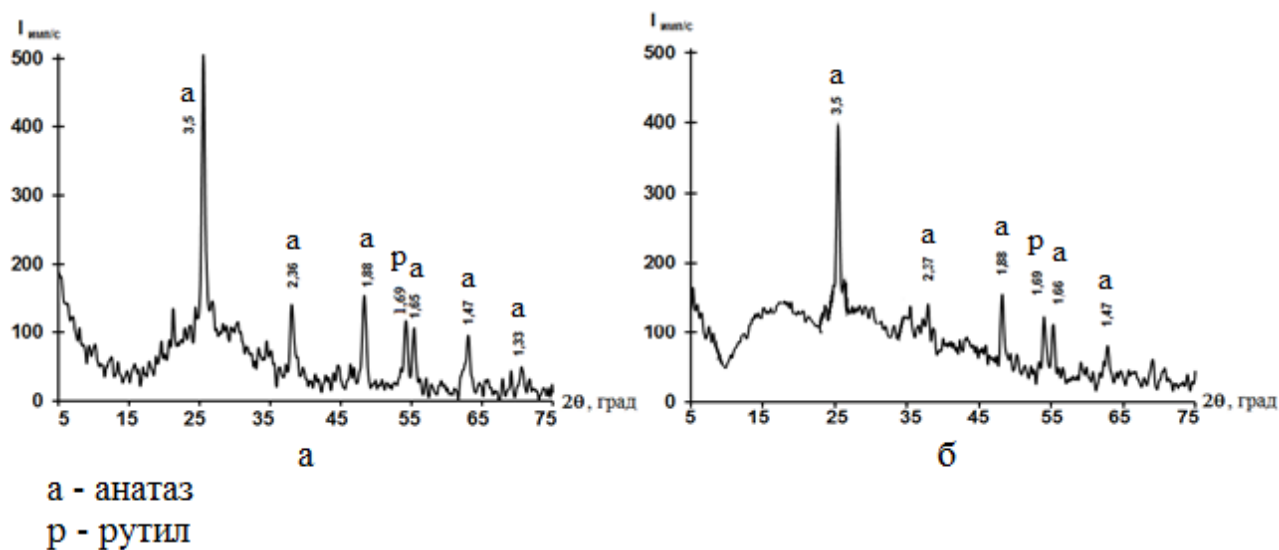


Рис. 4.6 – Рентгенофазовий аналіз емалевого покриття «FERRO»: а – витримка протягом 1 години при 600°C; б – емалеве покриття після випалу при 830°C

Як видно, вже при 600°C в цій емалі починають виділятися кристали анатазу (рис. 4.6, а). Після випалу при 830°C (рис. 4.6, б) спостерігається роздвоєння рентгенограми: одна частина до значення 2θ приблизно 25 град – це аморфне гало, а при більших кутах відбиття на другій частині виникають досить інтенсивні піки, які відносяться до анатазу. З урахуванням роздвоєних ендоефектів розм'якшення та розплавлення цієї емалі можна з великою долею імовірності стверджувати, що вона має диференційну структуру: одна з фаз аморфна, а інша активно кристалізується при повторному нагріванні під час випалу з виділенням анатазу. Подібне явище спостерігалось в підрозділі 3.3 при введенні модифікуючої добавки Fe_2O_3 (0,4 мол.%) в склад безфтористої склоемалі, що привело до диференціації мікроструктури скла та активного глушіння покриття під час випалу.

В результаті проведених досліджень доказано, що навіть незначна кількість (1,25 мас.%) модифікуючих додатків Li_2O та BaO , введених в склад вихідної емалі МФ-1, сприяє поліпшенню легкоплавкості, а також покращенню

оптико-колірних характеристик білих малофтористих титанових склопокриттів, які випалюються в температурному інтервалі 800–830°C.

Визначена найбільш раціональна концентрація дослідних оксидів (0,5 мас.% Li_2O та 0,75 мас.% BaO) у складі емалі для отримання якісних покриттів під час випалу в енергозберігаючому температурному режиму конвеєрної печі ТОВ «Новомосковський посуд». Отримані білі малофтористі титанові склоемалеві покриття із оптичними характеристиками при лабораторному випалі: КДВ – 78%, G – 4,57%, КДзВ – 75%; в виробничих умовах в печі №8: КДВ – 76%, G – 5,45%, КДзВ – 67%; в печі «Декор»: КДВ – 73%, G – 1,24%, КДзВ – 62%. Вони за хімічною стійкістю відповідають вимогам, що пред'являються до емалей (ГОСТ 24788-2001), які контактують з харчовими продуктами.

Таким чином, малофториста дослідна фрита МФ-4, яка була прийнята для подальших досліджень, у порівнянні з класичною титановою емаллю ЕСП-117 характеризується більш низькою температурою початку розм'якшення (515 проти 530°C) і зниженою температурою випалу (800–830 проти 830–860°C). Однак переважаючою кристалічною фазою покриття є рутил.

4.2 Дослідження впливу K_2O на глушіння білих титанових емалевих покриттів

Відомо [5], 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 ростуть під час випалу покриттів. Крім того існує гіпотеза [7], що перехід анатазу в рутил не поліморфне перетворення, а результат переходу анатазу в розплав і послідовного виділення вже кристалів рутилу при більш високих температурах. 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 сприяє отриманню таких стекол, є оксид калію. Тому понад 100 мас.% склоемалі МФ-4, яка з урахуванням Li_2O та BaO була перерахована на 100 мас.%, вводили додатково до 4 мас.% K_2O з інтервалом 1 мас.% і аналізували його вплив на оптико-колірні характеристики титанових покриттів. Хімічний склад емалі МФ-4, з урахуванням Li_2O та BaO , мас. %: SiO_2 – 39,59; TiO_2 – 16,19; B_2O_3 – 14,22; Al_2O_3 – 4,90; MgO – 1,98; K_2O – 2,74; Na_2O – 12,16; P_2O_5 – 4,61; F – 2,35; Li_2O – 0,49; BaO – 0,74.

В табл. 4.4 приведені хімічні склади та властивості дослідних емалей з додаванням K_2O до вихідного складу МФ-4.

Таблиця 4.4 – Вплив вмісту K_2O на властивості дослідних емалей

Додатки	Номери дослідних емалей				
	МФ-4	МФ-6	МФ-7	МФ-8	МФ-9
K_2O понад 100 мас. %	0	1,00	2,00	3,00	4,00
Властивості дослідних фрит					
Розтічність, мм	43,0	30,8	31,1	37,3	49,4
Водостійкість, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0,06	0,06	0,09	0,07	0,08
Властивості покриттів, температура випалу 800 °С, час – 4 хвилини					
КДВ, %	78	74	79	82	79
G, %	4,57	3,81	6,17	5,95	10,01
КДЗВ, %	75	68	64	60	65
Властивості покриттів, піч №8					
КДВ, %	76	70	75	87	84
G, %	4,45	1,38	7,91	4,97	10,12
КДЗВ, %	67	65	68	60	57
Властивості покриттів, піч «Декор»					
КДВ, %	73	74	75	87	83
G, %	1,24	5,68	7,81	4,44	6,95
КДЗВ, %	62	62	63	54	69

Введення додатку K_2O до 2 мас.% до складу МФ-4 суттєво знижує розтічність з 43,0 до 31,0 мм; подальше збільшення цього оксиду до 4 мас.%

призводить до зростання розтічності – 49,4 мм (табл. 4.4, рис. 4.7). Незважаючи на підвищений вміст лужних компонентів, всі емалі відносяться до першого класу водостійкості. Це можливо пояснити тим, що тріади лужних оксидів Li_2O - Na_2O - K_2O , які відрізняються радіусами катіонів, створюють полілужний ефект або так званий «ефект подавлення», тобто зміна кількості одного з лужних оксидів знижує активність іншого [95].

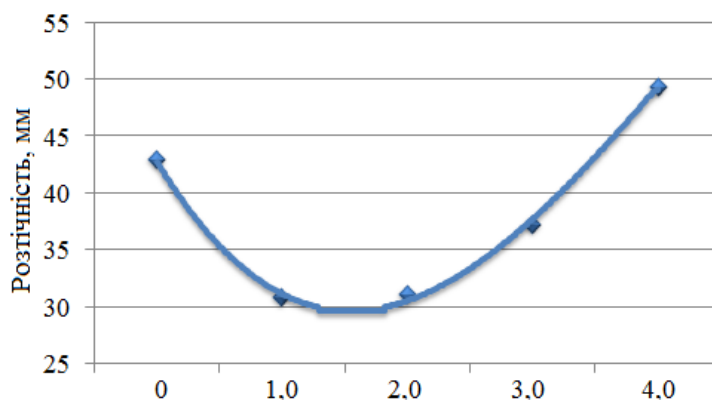


Рис. 4.7 – Залежність розтічності фрити (мм) від вмісту добавки K_2O

Збільшення кількості K_2O до 3 мас.% в емалі МФ-4 призводить до зростання КДВ (82-87%) при всіх режимах випалу (рис. 4.8).

Обернено-пропорційно змінюється хід кривої КДЗВ по відношенню до кривої КДВ при лабораторному випалі (рис. 4.8, а) та в печі «Декор» (рис. 4.8, в): при збільшенні кількості оксиду калію до 3 мас.% блиск знижується, а при наступному кроці варіювання K_2O до 4 мас.% – починає зростати.

Зі збільшенням вмісту оксиду калію в покриттях, які випалені в печі №8, показник блиску лінійно знижується з 67 до 57% (рис. 4.8, б).

Отже, позитивним впливом оксиду калію на оптичні характеристики дослідних емалей є суттєве збільшення глушіння покриттів. В той же час, зростання концентрації оксиду калію в складі емалі МФ-4 призвело до збільшення показника жовтизни при всіх видах випалу (рис. 4.8).

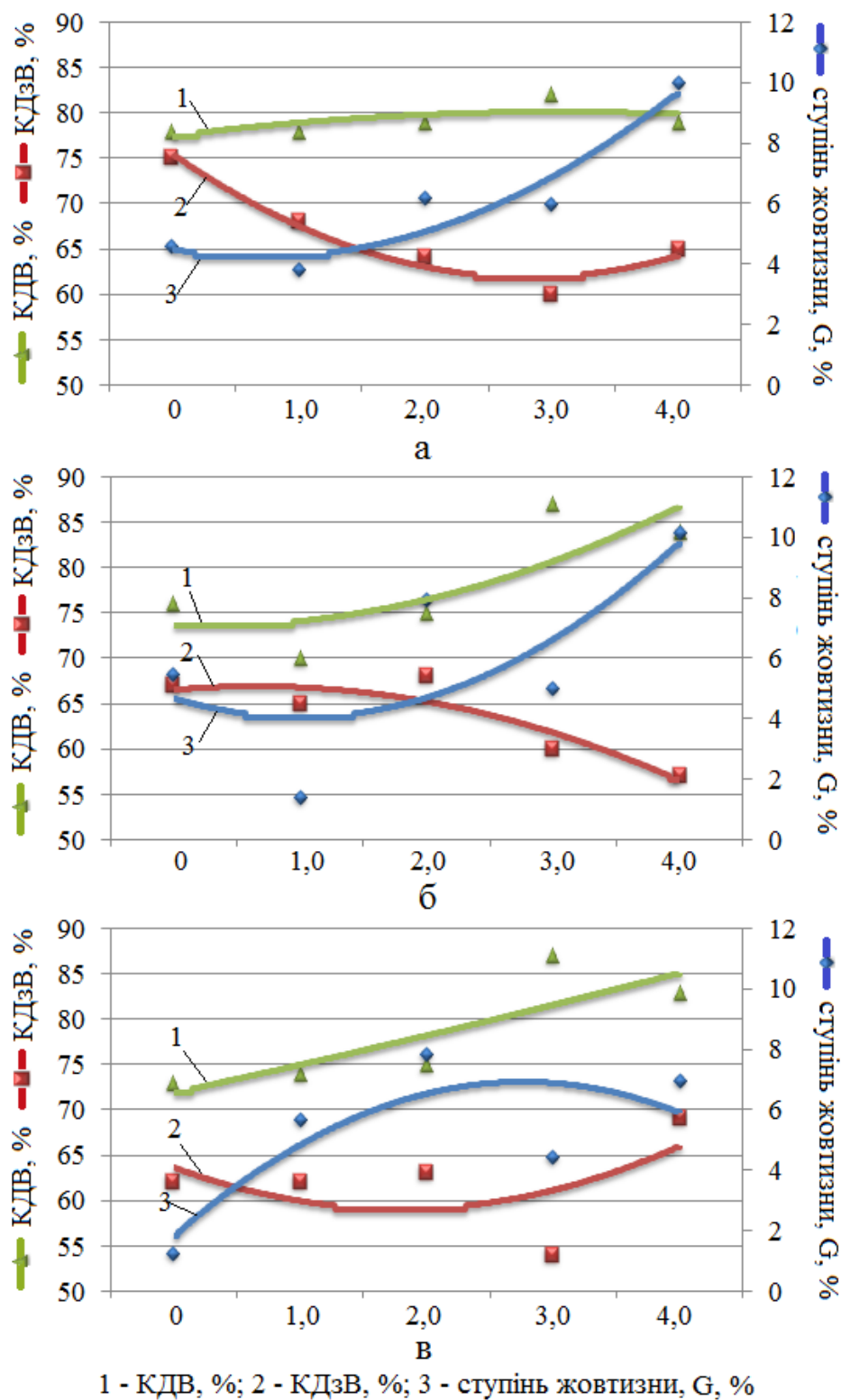


Рис. 4.8 – Залежність КДВ, КДЗВ та ступеню жовтизни (G) від збільшення кількості K_2O : а – лабораторний випал ($T_{\text{вип}} 800^\circ\text{C}$); б – виробничий випал (піч №8); в – виробничий випал (піч «Декор»)

Найбільш якісним є покриття на основі склоемалі МФ-8. Воно характеризується щільною білою поверхнею, відмінною заглушеністю, першим

гідролітичним класом водостійкості та задовільним показником жовтизни при всіх режимах випалу [150].

4.3 Дослідження впливу модифікуючих додатків ZrO_2 , ZnO та MoO_3 на глушіння білих титанових емалевих покриттів

Технологія отримання білих титанових покриттів має багато спільного з технологією виготовлення ситалів «порошковим методом» [1, 89]. У цьому зв'язку для процесу виділення кристалів анатазу-рутилу із прозорої титанової склоемалі під час її випалу (в технології ситалів етап «наводки») можна вжити термін «каталізована кристалізація». Каталізаторами називають речовини, які ініціюють процес зародження центрів кристалізації, а також можуть приймати участь в цьому процесі [89].

Емалеві стекла представляють собою багатокомпонентні системи. Відомо [115], що збільшення числа компонентів, у відповідності до загальних закономірностей склоутворення, приводить до розширення областей сталих стекол як в результаті зниження температур плавлення сумішей, так і внаслідок подавлення процесів кристалізації та ліквідації розплавів.

Так званий «ефект малих додатків» деяких речовин [115] впливає на кристалізаційну здатність титановмісних стекол.

В даній частині роботи, на основі аналізу літературних джерел [89, 95, 113, 151], були обрані окремі компоненти (ZrO_2 , ZnO , MoO_3) та вивчено їх вплив на кристалізаційну здатність малофтористої титанової емалі МФ-4. Ступінь глушіння оцінювали за оптико-колірними характеристиками дослідних емалевих покриттів, які випалювали в лабораторних та виробничих умовах в печі для випалу покривної емалі №8 та в печі декорування «Декор» на ТОВ «Новомосковський посуд». Додатки вводили в невеликій кількості (до 1 мас.%) понад 100% емалі МФ-4 та визначали властивості фрит і покриттів (табл. 4.5).

Показник водостійкості практично не змінюється при незначному збільшенні вмісту дослідних оксидів – всі емалі відносяться до першого гідролітичного класу (табл. 4.5).

Таблиця 4.5 – Вплив вміст додатків ZrO_2 , ZnO і MoO_3 на властивості дослідних емалей

Додатки	Номери дослідних емалей											
	МФ-10	МФ-11	МФ-12	МФ-13	МФ-14	МФ-15	МФ-16	МФ-17	МФ-18	МФ-19	МФ-20	МФ-21
ZrO_2 , мас. %	0,25	0,50	0,75	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnO , мас. %	-	-	-	-	0,25	0,50	0,75	1,00	-	-	-	-
MoO_3 , мас. %	-	-	-	-	-	-	-	-	0,25	0,50	0,75	1,00
Властивості дослідних фрит												
Розтічність, мм	31,7	32,5	37,8	29,4	33,8	31,9	31,6	34,4	32,6	32,2	35,9	37,0
Водостійкість, $см^3 \cdot г^{-1}$	0,06	0,06	0,06	0,09	0,05	0,08	0,06	0,07	0,08	0,09	0,06	0,08
Властивості покриттів, температура випалу 800 °С, час – 4 хвилини												
КДВ, %	76	76	85	78	78	76	77	75	65	70	57	55
G, %	3,52	2,76	7,79	7,04	4,69	6,18	3,56	3,16	-1,44	-6,78	-12,24	-14,27
КДзВ, %	65	57	62	57	68	68	73	68	65	67	72	86
Властивості покриттів, піч №8												
КДВ, %	69	69	87	73	75	75	76	76	62	71	54	55
G, %	2,58	1,93	7,94	5,52	6,27	6,82	7,05	5,32	-7,64	-4,21	-13,39	-10,59
КДзВ, %	60	68	64	75	64	66	64	66	72	54	77	77
Властивості покриттів, піч «Декор»												
КДВ, %	72	72	87	72	71	73	75	72	67	71	50	51
G, %	3,38	5,25	6,05	3,13	1,35	3,48	4,51	2,40	-3,15	-4,62	-19,38	-14,92
КДзВ, %	64	58	62	57	70	63	66	70	80	69	83	76

Компонент ZrO_2 нарівні з TiO_2 володіє високим показником заломлення, однак на відміну від оксиду титану не забарвлює скло [95]. Він підвищує температуру розм'якшення стекол та надає емалі тугоплавкості, однак позитивно впливає на хімічну і термічну стійкість та на блиск емалевих покриттів [88]. В табл. 4.5 приведено кількість додатку та властивості дослідних емалей з додаванням ZrO_2 до вихідного складу (МФ-4, табл. 4.4).

Розтічність дослідних складів при додаванні до них ZrO_2 значно знизилась (рис. 4.9).

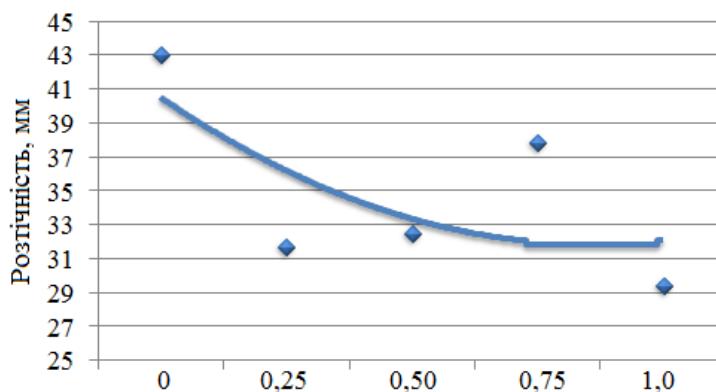


Рис. 4.9 – Залежність розтічності фрити (мм) від вмісту ZrO_2

Як видно з рис. 4.10, введення додатку ZrO_2 при всіх режимах випалу практично не змінює КДВ. Але, за показниками табл. 4.5, імовірно, саме при вмісті 0,75 мас.% ZrO_2 в найбільшій ступені проявляє себе як каталізатор кристалізації, що безпосередньо впливає на збільшення КДВ.

Блиск дослідних покриттів при лабораторному випалі та при випалі в печі «Декор» знижується при збільшенні кількості оксиду цирконію, що узгоджується з розтічністю. Проте, при випалі в печі №8 блиск при додатку ZrO_2 до 0,5 мас.%, спочатку знижується (60%), а потім починає зростати (75%). Це безумовно можна пояснити більш високотемпературним режимом випалу.

Характер кривих показника ступеню жовтизни при лабораторному випалі та в печі №8 ідентичний: при перших двох додатках ZrO_2 (0,25 та 0,5 мас.%) зменшується (2%), однак, при вмісті його в складі 0,75 мас.% значно збільшується (8%), що негативно позначається на білому відтінку покриття. За візуальною оцінкою покриття набуло незначної жовтизни.

З усієї серії розроблених складів з додатком ZrO_2 найбільш задовільним є склад емалі МФ-11 – при температурі випалу $800^{\circ}C$ він має КДВ – 76% та найнижчий ступінь жовтизни ($G - 2,76\%$), проте відносно низький блиск (КДзВ – 57%). При виробничому випробуванні в печі №8 для випалу покривних емалей ця склооснова має найменший показник ступеню жовтизни ($G - 1,93\%$) та добрий блиск (КДзВ – 68%), проте понижений показник КДВ – 69%.

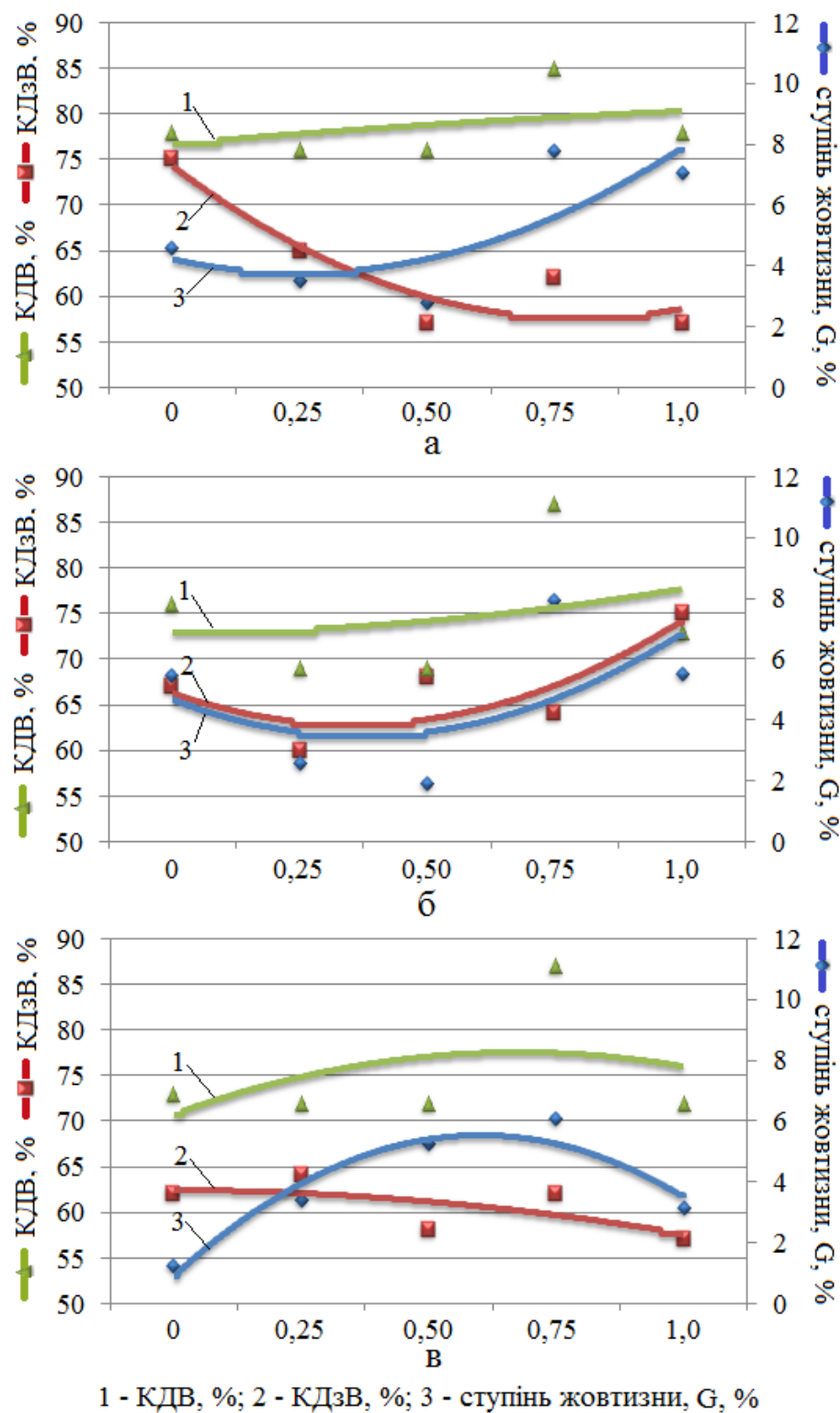


Рис. 4.10 – Залежність КДВ, КДЗВ та ступеню жовтизни (G) від збільшення кількості ZrO_2 : а – лабораторний випал ($t_{\text{вип}}=800^\circ\text{C}$); б – виробничий випал (піч №8); в – виробничий випал (піч «Декор»)

ZnO застосовують в склоробстві, з одного боку, як компонент, що надає склу підвищені термохімічні властивості, а з іншої – як посилювач глушіння фтористими та фосфатними сполуками. В ряді випадків оксид цинку успішно

використовують в якості каталізатора кристалізації стекол різних складів [150]. Відомо також [95], що оксид цинку підвищує хімічну стійкість, діє в якості плавню, а в титанових емалях посилює глушильну дію TiO_2 . В табл. 4.5 приведені кількість додатку та властивості дослідних емалей з додаванням ZnO до вихідного складу (МФ-4, табл. 4.4).

Перший додаток ZnO (0,25 мас.%) значно знизив розтічність вихідної емалі МФ-4, подальше збільшення вмісту цинку до 1 мас.% особливо не вплинуло на значення цього показника (табл. 4.5, рис. 4.11).

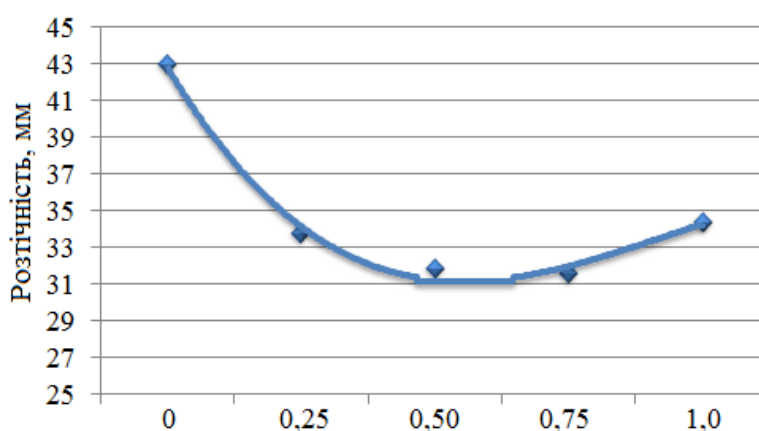


Рис. 4.11 – Залежність розтічності фрит (мм) від вмісту ZnO

Додаток ZnO до 1 мас.% до емалі МФ-4 суттєво не вплинув на оптико-колірні властивості покриттів (КДВ, КДЗВ), незалежно від режиму випалу – значення цих показників коливаються в незначних межах і особливо не змінюються (рис. 4.12). Величина ступеню жовтизни дослідних покриттів в цілому не залежить від кількості введенного ZnO . Середній рівень цього показника незначно змінюється в залежності від режимів випалу: лабораторний випал ~4%, піч №8 ~6%, піч «Декор» в межах 1,35 – 4,51%.

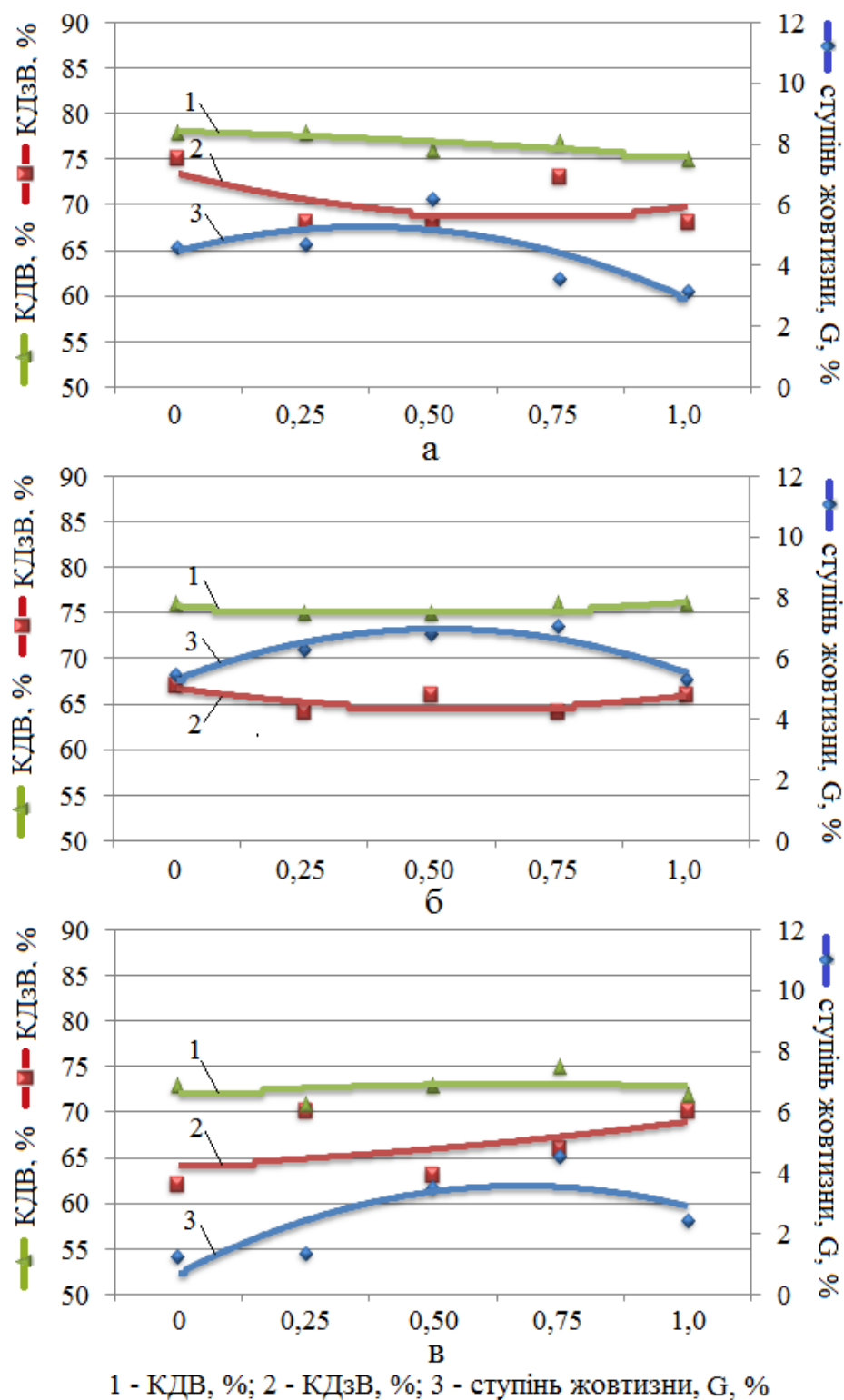


Рис. 4.12– Залежність КДВ, КДЗВ та ступеню жовтизни (G) від збільшення кількості ZnO: а – лабораторний випал ($t_{\text{вип}} = 800^\circ\text{C}$); б – виробничий випал (піч №8); в – виробничий випал (піч «Декор»)

З проведених досліджень з додаванням ZnO до вихідного складу (МФ-4, табл. 4.4) можна зробити висновок, що оксид цинку в малих концентраціях (до 1,0 мас.%) істотно не впливає на кристалізаційну здатність титанових емалей.

Оксиди молібдену застосовують для фарбування скла в фіолетовий колір, а також в якості глушника, так як він викликає розшарування деяких стекол. Іони молібдену мають відносно високу силу поля ($\text{Mo}^{6+} = 6:0,62 = 9,7$), що обумовлює його схильність до виділення з розплаву з утворенням груп, збагачених відповідним катіоном. Розчинність оксидів молібдену в склі не перевищує 3–4%, тому він може використовуватись як глушник [88]. В табл. 4.5 приведені кількість додатку та властивості дослідних емалей з додаванням MoO_3 до вихідного складу (МФ-4, табл. 4.4).

Відповідно до джерела [95], додаток MoO_3 до лужносілікатних стекол знижує в'язкість. Це відбувається за рахунок того, що молібден утворює з лужними оксидами легкоплавкі сполуки – молібдати. Перший додаток 0,25 мас.% MoO_3 призводить до значного зменшення розтічності. При збільшенні в дослідних стеклах кількості оксиду молібдену з 0,25 до 1 мас.% (рис. 4.13) показник розтічності збільшився з 32,6 до 37,0 мм.

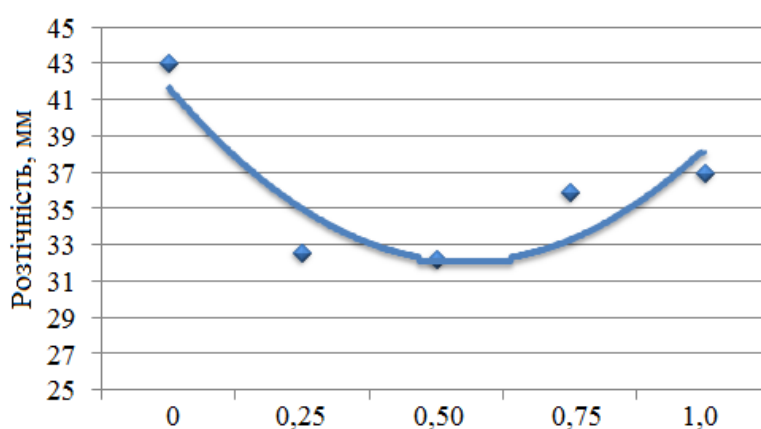


Рис. 4.13 – Залежність розтічності фрит (мм) від вмісту MoO_3

Показник КДВ (рис. 4.14), незалежно від режимів випалу, при збільшенні вмісту оксиду молібдену в емалі МФ-4 суттєво знижується від рівня 73–78% до значень 50–55%.

Відомо, що MoO_3 вже при незначних концентраціях здатний сильно знижувати поверхневий натяг силікатних розплавів. В зв'язку з цим, додатки оксиду молібдену до емалі МФ-4 призвели до значного росту показника блиску при всіх режимах випалу на 10–15% (рис. 4.14).

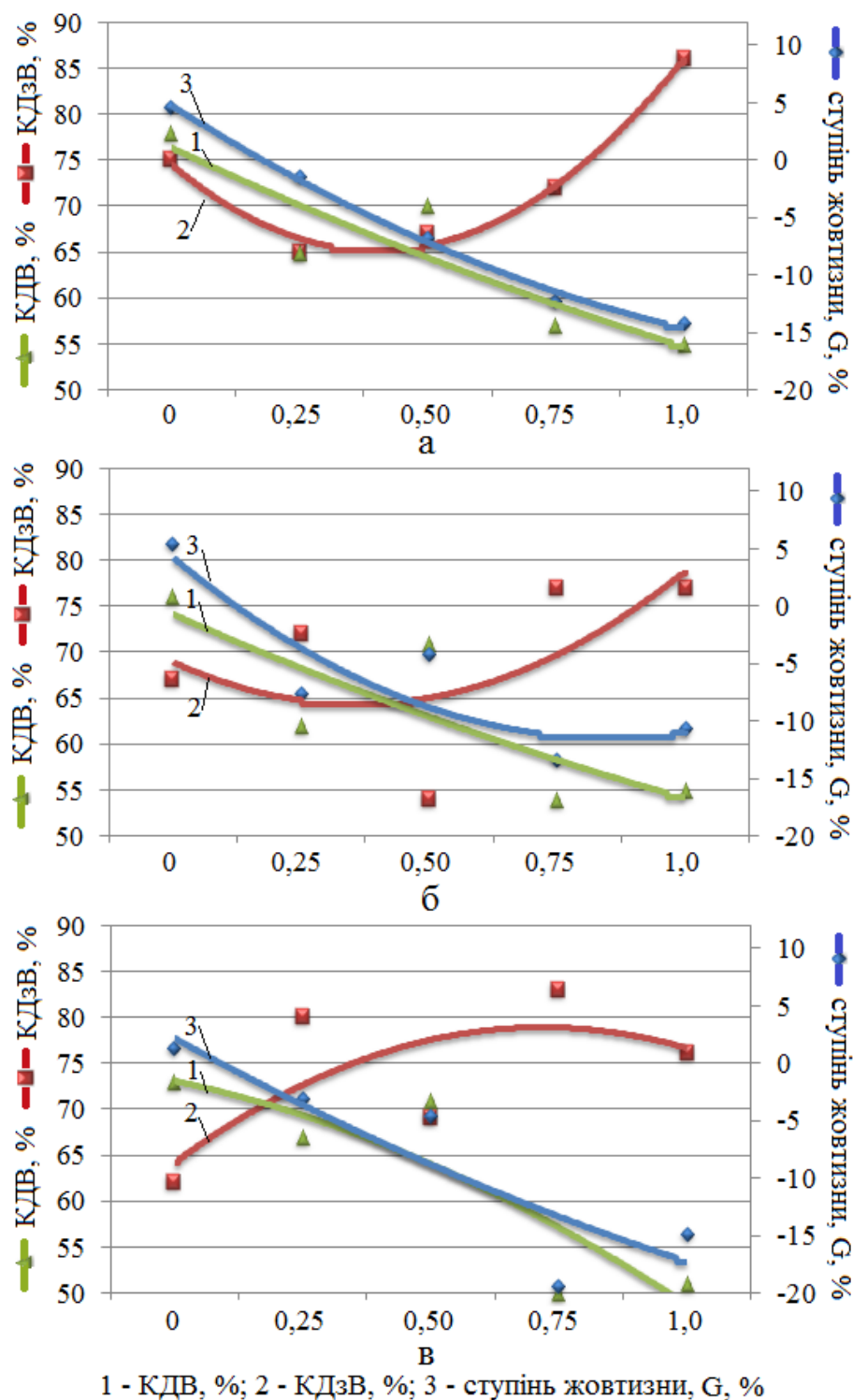


Рис. 4.14– Залежність КДВ, КДзВ та ступеню жовтизни (G) від збільшення кількості MoO_3 : а – лабораторний випал ($t_{\text{вип}}=800^\circ\text{C}$); б – виробничий випал (піч №8); в – виробничий випал (піч «Декор»)

При візуальному аналізі якості дослідних покриттів виявлено, що перший додаток MoO_3 у кількості 0,25 мас.% одразу надав покриттям сірий відтінок. Зростання інтенсивності сіро-блакитного відтінку в покриттях добре відображає

показник жовтизни: при першому додатку MoO_3 цей показник набуває від’ємне значення при всіх режимах випалу та при подальшому збільшенні дослідного оксиду G майже лінійно знижується (рис. 4.14).

Отже, введення до складів білих титанових емалей малих модифікуючих додатків призводить до значного впливу на їх кристалізаційну здатність, що призводить до зміни таких чутливих властивостей як розтічність, яка в свою чергу впливає на блиск, а також на КДВ та ступінь жовтизни. При цьому водостійкість отриманих емалей практично не змінюється – всі скломалі відносяться до першого гідролітичного класу. З усіх досліджених компонентів найбільш перспективним за впливом на декоративні властивості склопокриттів як за візуальною оцінкою, так і за отриманими значеннями оптико-колірних показників є застосування в незначній кількості (0,50 мас.%) ZrO_2 (ДОДАТОК В) [152].

4.4 Дослідження глушіння титанових емалей, модифікованих додатками K_2O , ZrO_2 , ZnO , та MoO_3

Для з’ясування характеру кристалізації в титанових емалях, які модифіковані додатками K_2O , ZrO_2 , ZnO , і MoO_3 , та ідентифікації кристалічних фаз проводили диференційно-термічний та рентгенофазовий аналізи. Механізм глушіння досліджувався на виробничих склоосновах ЕСП-117, титанової «FERRO» марки 2018 та дослідних МФ-8 (3 мас.% K_2O понад 100 мас.% основного скла), МФ-12 (0,75 мас.% ZrO_2 понад 100 мас.% основного скла), МФ-16 (0,75 мас.% ZnO понад 100 мас.% основного скла) та МФ-20 (0,75 мас.% MoO_3 понад 100 мас.% основного скла), в яких проявилась в кожній серії дослідів найбільш інтенсивна модифікуюча дія вище згаданих оксидів.

Фіксування кривих ДТА проводили при підйомі температури до 900°C та подальшому охолодженні до 500°C (рис. 4.15). Такий метод побудови кривих дозволив зафіксувати при пониженні температури виражені ендоефекти, що свідчать про інтенсивну кристалізацію під час охолодження емалевого розплаву. По характеру кривих ДТА встановлено наступне:

- для всіх кривих ДТА при нагріванні дослідних стекол після ендоефекту розм'якшення спостерігається екзоефект, який пов'язаний з виділенням кристалічної фази анатазу в інтервалі температур 530–600°C; на ендоефектах розплавлення дослідних стекол спостерігаються загострені форми екстремумів в інтервалі 730–785°C, що може свідчити про процеси розчинення первоновиділеної кристалічної фази;

- на кривій охолодження для всіх дослідних емалей спостерігається наступне: одразу при пониженні температури виділяється кристалічна фаза, про що свідчить виражені ендоефекти в інтервалі температур 865–880°C;

- криві виробничої емалі «FERRO» (б) та дослідної МФ-8 (в) мають схожий характер: широкий ендоефект розм'якшення, на якому спостерігається роздвоєння піків екстремумів для першої емалі – 510 та 575°C, для другої – 500 та 570°C;

- емалі «FERRO» (б) та дослідна МФ-8 (в) мають найбільшу температуру екзоефектів виділення кристалічної фази – 600°C;

- емалі МФ-16 (д) та МФ-20 (ж) характеризуються найменшими температурами екзоефектів виділення кристалічної фази – 530°C.

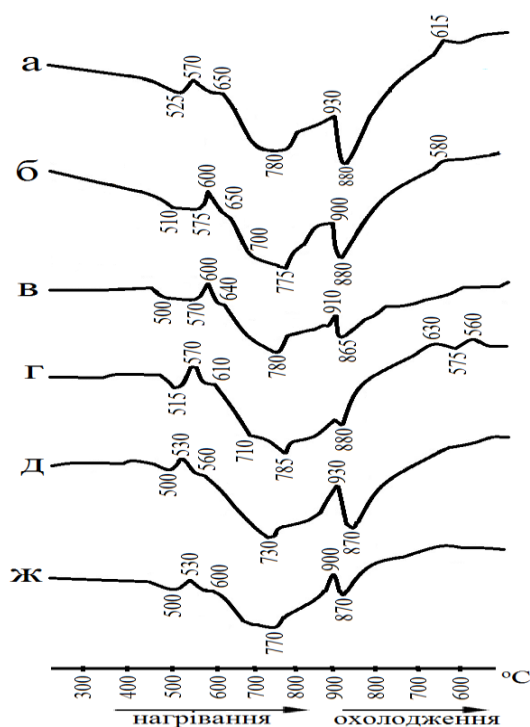


Рис. 4.15 – Диференційно-термічний аналіз титанових емалей: а – ЕСП-117; б – «FERRO»; в – МФ-8; г – МФ-12; д – МФ-16; ж – МФ-20

Для ідентифікації кристалічних фаз глушіння було проведено рентгенофазовий аналіз титанових емалевих покриттів після випалу при 830°C протягом 4 хвилин на установці ДРОН-3 (рис. 4.16). Рентгенограми емалей ЕСП-117 та «FERRO» наведені на рис. 4.4 та 4.6.

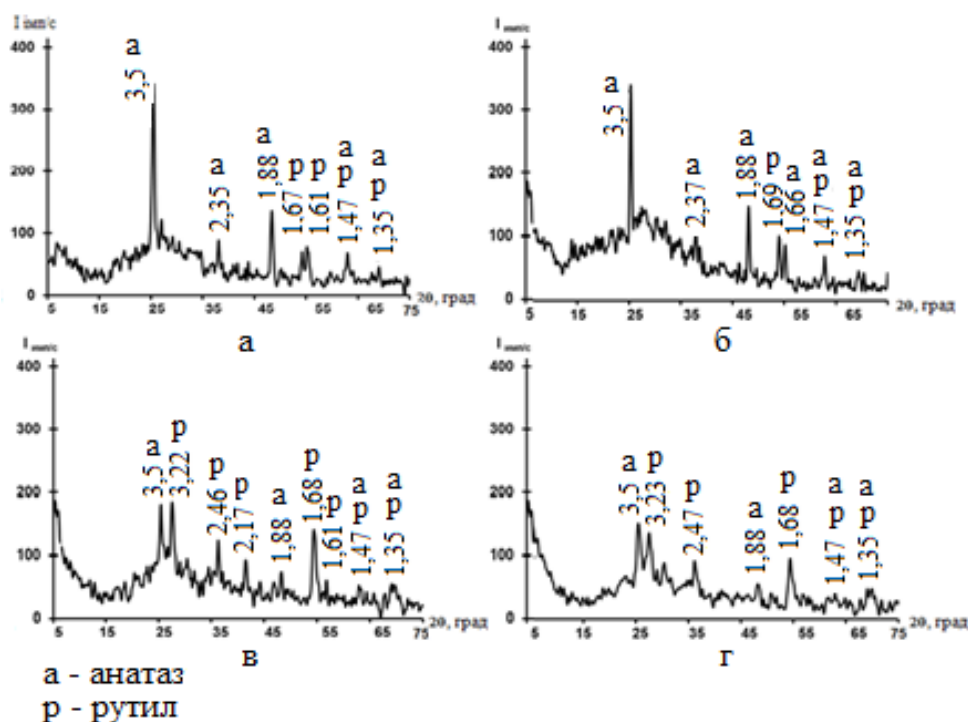


Рис. 4.16 – Рентгенофазовий аналіз емалевих покриттів після випалу при 830 °C: а – МФ-8; б – МФ-12; в – МФ-16; г – МФ-20

Рентгенограма емалі МФ-8 (3 мас.% K_2O понад 100 мас.% основного скла) характеризується інтенсивними піками кристалізації TiO_2 у формі анатазу. Аналогічний характер рентгенограми спостерігається для складу МФ-12 (0,75 мас.% ZrO_2 понад 100 мас.% основного скла). В той же час, рентгенограми покриттів МФ-16 (0,75 мас.% ZnO понад 100 мас.% основного скла) та МФ-20 (0,75 мас.% MoO_3 понад 100 мас.% основного скла) характеризуються малоінтенсивними піками кристалізації обох модифікацій TiO_2 (анатаз та рутил).

В табл. 4.6 наведена порівняльна характеристика дослідних і виробничих склооснов за даними диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів, а також їх оптичні характеристики.

Таблиця 4.6 – Порівняльний аналіз кристалізаційної здатності емалевих покриттів та їх оптико-колірні характеристики

Назва емалей	Диференційно-термічний аналіз			Рентгенофазовий аналіз		КДВ, %	G, %
	T _{max} ендоефекту розм'якшення, °C	Температурний інтервал ендоефекту розм'якшення, °C	T _{max} екзоефекту виділення кристалічної фази, °C	Відносна інтенсивність максимальних піків, %			
				I _{анатаз} d=0,3510нм	I _{рутил} d=0,1687нм		
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

Аналізом комплексних досліджень виявлено, що кращими, з огляду на два основних показника – білизну та показник жовтизни, а також за візуальною оцінкою покриттів, являються склооснови «FERRO» і МФ-8 з підвищеним вмістом K₂O. Вони характеризуються в порівнянні з іншими емалями широкими роздвоєними ендоефектами розм'якшення, що може свідчити про присутність в структурі скла двох фаз та максимальними значеннями температур екзоефектів виділення зародків анатазу – 600°C. Ці емалі мають характеристичний пік анатазу з найбільшою відносною інтенсивністю, що свідчить про переважний вміст в випаленому покритті цієї кристалічної фази. В табл. 4.6 наведені відносні інтенсивності максимальних піків анатазу d=0,3510 нм та рутилу d=0,1687 нм. Малофтористі емалі МФ-16 (з додатком ZnO) та МФ-20 (з MoO₃) характеризуються найнижчими температурами ендоефектів розм'якшення: 500°C та екзоефектів виділення зародків анатазу 530°C. Незважаючи на таку легкоплавкість та ранній процес утворення зародків кристалічної фази, ці емалі мають характеристичний пік анатазу з найменшою відносною інтенсивністю та характеристичний пік рутилу з найбільшою відносною інтенсивністю. Покриття на їх основі за зовнішніми ознаками та оптичними характеристиками є незадовільними за якістю (табл. 4.6).

Отже, найбільш перспективними додатками для отримання білих титанових емалей є оксиди калію та цирконію. Позитивним впливом оксиду калію на оптико-колірні характеристики дослідних емалей є суттєве збільшення глушіння

покриттів (КДВ – 87%), при цьому ступінь жовтизни покриття $G = 4,97\%$. Дадоток оксиду цирконію сприяє виділенню в титановому покритті переважно анатазної форми титану, при цьому КДВ – 87%, але ступінь жовтизни $G = 7,94\%$.

Таким чином, для отримання якісних білих титанових покриттів велике значення має температурно-часовий режим випалу, температурний інтервал $T_g - T_f$, створення «полілужного ефекту» та підбір каталізаторів кристалізації. Запропоновано використовувати в складах малофтористих емалей тріаду лужних оксидів $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$, а також лужно-земельні оксиди $\text{MgO}-\text{BaO}$ з різними радіусами катіонів. Введення в склад емалі Li_2O (0,5 мас.%) і BaO (0,75 мас.%) приводить до зниження температури випалу склопокриттів (800°C) та не змінює їх хімічну стійкість.

Виявлено, що у в'язкісно-температурному інтервалі випалу покриттів позитивно впливає на кристалізацію оксиду титану в формі анатазу підвищений вміст в складі малофтористої емалі K_2O до 6 мас.%. Такі емалі характеризуються широкими роздвоєними ендоефектами розм'якшення та підвищеними значеннями температур екзоефектів виділення зародків анатазу – 600°C .

Для процесу виділення кристалів анатаз–рутил із прозорої титанової емалі під час її випалу мають велике значення речовини, які ініціюють процес зародження центрів кристалізації. З усіх перевірених компонентів найбільш перспективним як за візуальною оцінкою, так і за отриманими значеннями є застосування в незначній кількості $\text{ZrO}_2 - 0,5$ мас.%.

РОЗДІЛ 5

ВИРОБНИЧІ ВИПРОБУВАННЯ КОЛЬОРОВИХ І БІЛИХ БЕЗФТОРИСТИХ ТА МАЛОФТОРИСТИХ ЕМАЛЕЙ ЗІ ЗНИЖЕНОЮ ТЕМПЕРАТУРОЮ ВИПАЛУ

5.1 Виробничі випробування безфтористих покривних забарвлених емалей

За результатами проведених досліджень в лабораторних і виробничих умовах були розроблені нові безфтористі забарвлені покривні емалі.

Безфтористі фрити №16 (підрозділ 3.3, табл. 3.6) та №32 (підрозділ 3.4), випробовували в умовах виробництва на ТОВ «Новомосковський посуд».

В виробничих умовах були випалені дослідні покриття різної колірної гами. Для забарвлення покриттів використовували пігменти: червоний №1024 синій №109, жовтий №237963, зелений №6623 у кількості 6,0 мас.ч. Фіолетові, салатіві та гірчичні кольори отримували при комбінації пігментів (табл. 5.1).

Таблиця 5.1 – Рецептатура складів шлікерів для дослідних покриттів, мас.ч

Компоненти		Номер покриття					
		1	2	3	4	5	6
Фрити	16	-	-	-	-	-	60
	32	100	60	100	60	60	-
	210	-	40	-	40	40	40
Пігменти	Червоний №1024	6	6	-	3	-	-
	Синій №109	-	-	6	3	-	3
	Жовтий №237963	-	-	-	-	3	3
	Зелений №6623	-	-	-	-	3	-
Глина часів-ярська		4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
NaNO ₂		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Сечовина		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
H ₃ BO ₃		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Na ₂ SiF ₆		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Вода, мл		40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0

Після старіння протягом 24 годин, шлікери наносили на заґрунтовані деталі емальованого посуду методом обливу та випалювали в конвеєрних печах

№8 та в печі для випалу декору за діючими на підприємстві температурно-часовими режимами (табл. 5.2).

Таблиця 5.2 – Температурний режим випалу в печах по зонам, °С

Тип печі	Номери зон									Швидкість руху конвеєру, м/хв
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
№8	Вимкн.	650	780	830	850	850	850	800	Вимкн.	3,0
Декор	550	600	760	800	840	850	830	800	740	2,0

За зовнішніми ознаками емалеві покриття мають щільну структуру якісну бездефектну поверхню з високим блиском та насичені кольори.

В табл. 5.3 наведені оптико-колірні характеристики дослідних покриттів, які визначались в емалевій лабораторії ДВНЗ УДХТУ на компараторі кольору КЦ-3 та блискомірі ФБ-2.

Таблиця 5.3 – Оптико-колірні характеристики емалевих покриттів

Номер покриття, колір	Координати кольору			Координати колірності		Чистота кольору (P), %	Колірний тон (λ), нм	КДзВ, %
	X	Y	Z	x	y			
Випал в печі №8								
1(червоний)	21,58	16,64	3,454	0,5727	0,3355	37	700	58
2(червоний)	38,00	21,24	3,607	0,6045	0,3380	53	635	62
3(синій)	11,16	8,345	8,744	0,3952	0,2952	6	577 ^{I*}	59
4(фіолетов.)	16,51	11,20	4,280	0,5159	0,3501	21	510 ^I	56
5(салатовий)	19,82	19,63	4,219	0,4538	0,4494	41	572	61
6(гірчичний)	25,37	22,27	3,791	0,4932	0,4330	54	584	57
Випал в печі для декору								
1	22,03	12,58	3,087	0,5843	0,3337	39	700	49
2	36,30	20,77	3,240	0,6018	0,3443	57	620	71
3	10,42	7,882	7,735	0,4010	0,3013	8	576 ^I	55
4	16,72	11,18	3,729	0,5285	0,3535	23	506 ^I	69
5	19,85	19,76	4,005	0,4550	0,4531	38	569	46
6	24,28	21,24	3,516	0,4951	0,4331	55	585	52

577^{I*} - довжина хвилі кольору, який знаходиться в пурпурній області графіка МКО

Відмічено, що покриття, випалені за різними режимами, характеризуються відносно стабільними оптико-колірними показниками.

Використання безфтористих склоемалей сприятиме зменшенню забруднення повітряного басейну підприємства фтористими сполуками, які

вивітрюються при варці. Розроблені склоемалі можна використовувати для зовнішнього та для внутрішнього емалювання виробів господарчо-побутового призначення, у зв'язку з тим, що вони відповідають 1-му гідролітичному класу (ГОСТ 10134.1-82). Для отримання насичених кольорів необхідна менша кількість дорогокоштуючих пігментів (у порівнянні з виробничими розкладами). Емалі є легкоплавкими, про що свідчать позитивні результати випалів в лабораторних умовах при температурі 820°C протягом 4 хвилин та в печі для декору. Безфтористі емалі рекомендуються до впровадження на заводах з випуску виробів господарчо-побутового призначення.

5.2 Виробничі випробування малофтористих білих титанових емалей

За результатами проведених досліджень в лабораторних і виробничих умовах були розроблені нові малофтористі білі титанові емалі. Склади дослідних емалевих фрит: МФ-4 (підрозділ 4.1, табл. 4.3), МФ-7 (підрозділ 4.2, табл. 4.4), МФ-11 (підрозділ 4.3, табл. 4.5). Сировинні матеріали, які використовувались при шихтуванні: пісок, борна кислота, діоксид титану, триполіфосфат натрію, кремнефтористий натрій, натрієва селітра, глинозем, палена магнезія, калієва селітра, вуглекислий літій, вуглекислий барій, цирконовий концентрат. Режими варки дослідних складів наведені в табл. 5.4.

Таблиця 5.4 – Режими варки дослідних складів

Режими варки	Номер склооснови		
	МФ-4	МФ-7	МФ-11
Температура варки, °C	1250-1260		
Час варки, хв.	110	105	110
Об'єм варки, кг	750	750	750

Для отримання шлікерів для малофтористих білих титанових емалей використовували наступні компоненти: фрита, глина часів'ярська, NaNO_2 та вода (табл. 5.5). Помел виконували на виробничих млинах об'ємом 50 кг.

Таблиця 5.5 – Рецептатура складів шлікерів для дослідних покриттів, мас.ч

Компоненти	Номер покриття		
	МФ-4	МФ-7	МФ-11
Фрита	100,0	100,0	100,0
Глина часов'ярська	7,0	7,0	7,0
NaNO ₂	0,2	0,2	0,2
Вода, мл	40,0	40,0	40,0

Після старіння протягом 24 годин, шлікери наносили на заґрунтовані вироби (артикул 1610, каструля V= 2 л) методом обливу та випалювали в конвеєрних печах №8 та в пічі для випалу декору за діючими на підприємстві температурно-часовими режимами (табл. 5.6).

Таблиця 5.6 – Температурний режим випалу в печах по зонам, °С

Тип печі	Номери зон									Швидкість руху конвеєру, м/хв
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
№8	Вимкн.	700	750	825	850	850	850	800	Вимкн.	3,1
Декор	550	655	760	790	805	850	850	800	785	2,1

За зовнішніми ознаками емалеві покриття мають щільну структуру, якісну бездефектну поверхню з високим блиском та білою поверхнею.

В табл. 5.7 наведені властивості дослідних фрит та покриттів. Розтічність визначали відповідно до вимог ГОСТ 24405–80, хімічну стійкість відповідно ГОСТ 24788-2001. Випробування проводили в умовах ТОВ «Новомосковський посуд»

Таблиця 5.7 – Властивості дослідних фрит та покриттів

Властивості	Номери дослідних емалей		
	МФ-4	МФ-7	МФ-11
Розтічність, мм	43,0	43,0	47,0
Хімічна стійкість, мг/см ² ·г	0,17	0,17	0,17
Міграція бору в модельному розчині НАс 4,0%, мг/дм ³	2,9	2,16	1,79
Міграція в водній витяжці фтору, мг/дм ³	0	0,24	0

В табл. 5.8 наведені оптико-колірні характеристики дослідних покриттів, які визначались в емалевій лабораторії ДВНЗ УДХТУ на компараторі кольору КЦ-3 та блискомірі ФБ-2.

Таблиця 5.8 – Оптичні характеристики емалевих покриттів

Додатки	Номери дослідних емалей		
	МФ-4	МФ-7	МФ-11
Властивості покриттів, температура випалу 800 °С, час – 4 хв.			
КДВ, %	78	79	76
G, %	4,57	6,17	2,76
КДЗВ, %	75	64	57
Властивості покриттів, піч №8			
КДВ, %	76	75	69
G, %	5,45	7,91	1,93
КДЗВ, %	67	68	68
Властивості покриттів, піч «Декор»			
КДВ, %	73	75	72
G, %	1,24	7,81	5,25
КДЗВ, %	62	63	58
Зовнішній вигляд	Білий колір, арматура має недостатній блиск та синій відтінок	Молочно-білий колір, щільна поверхня	Білий колір з блакитним відтінком

Весь об'єм (750 кг) кожного складу фрит був вироблений на ТОВ «Новомосковський посуд» для ремонту браку виробничих виробів.

Відмічено, що покриття випалені за різними режимами характеризуються відносно стабільними оптичними показниками.

Використання малофтористих білих титанових склоемалей сприятиме зменшенню забруднення повітряного басейну підприємства фтористими сполуками, які вивітрюються при варці. Розроблені склоемалі можна використовувати для зовнішнього та для внутрішнього емалювання виробів господарчо-побутового призначення. Емалі є легкоплавкими, про що свідчать позитивні результати випалів в лабораторних умовах при температурі 800°С протягом 4 хвилин та в печі для декору. Малофтористі білі титанові емалі рекомендуються до серійного впровадження на заводах по випуску емальованих виробів господарчо-побутового призначення.

5.3 Порівняльна характеристика відомих виробничих і кращих дослідних емалевих покриттів та технологічна схема виробництва

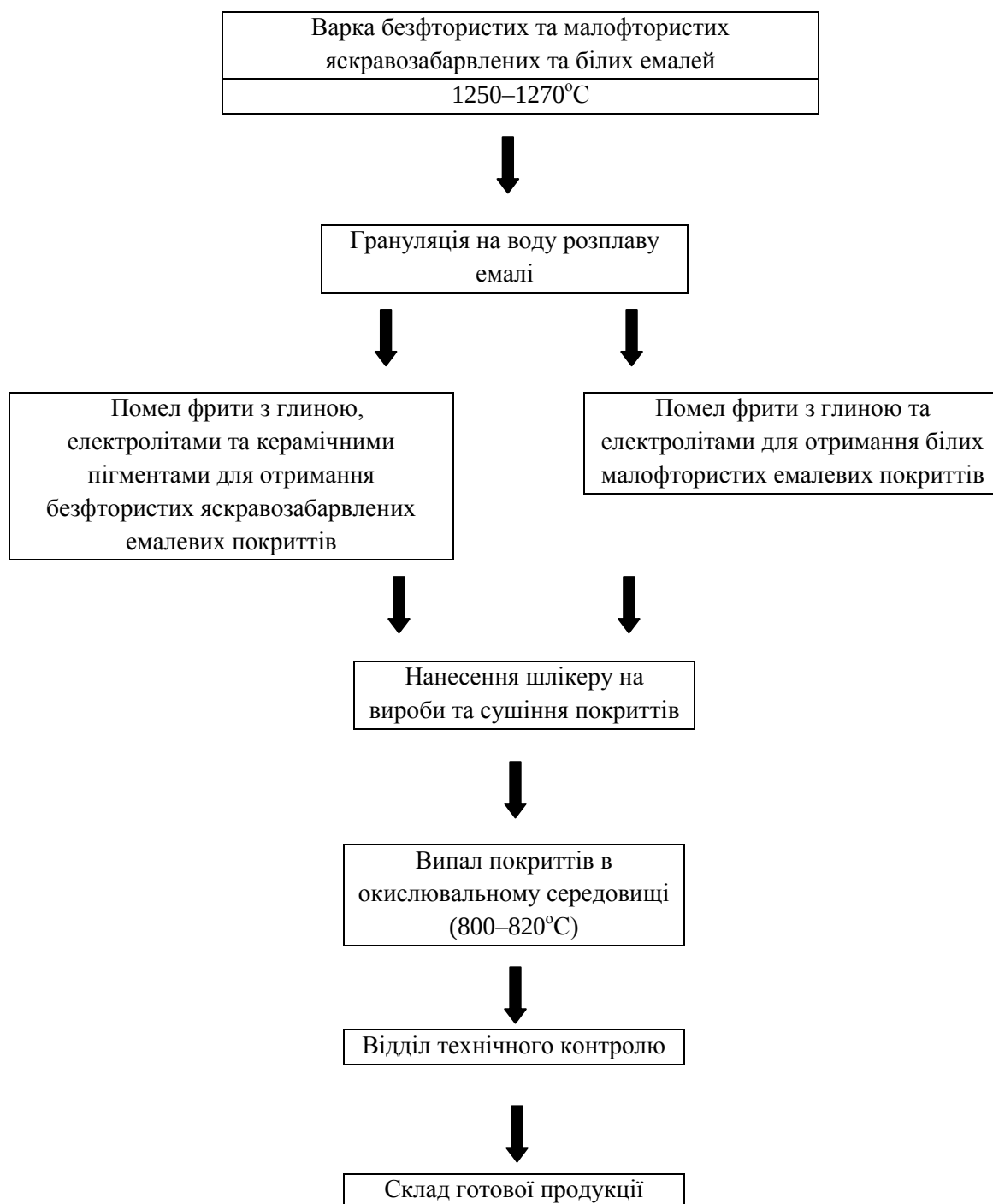
В табл. 5.9 представлена порівняльна характеристика відомих виробничих та найкращих розроблених емалей.

Таблиця 5.9 – Порівняльна характеристика дослідних і виробничих емалей

Властивості	Номери емалей						
	Кольорові емалі				Білі емалі		
	Виробничі		Дослідні		Виробнича	Дослідні	
	ЕСП-210	ЕСП-210н	16-2	32	ЕСП-117	МФ-8	МФ-11
Температура варки, °С	1240–1260		1250–1270		1360–1380	1250–1270	
Оптимальна температура випалу, °С	850		820		850	800	
Розтічність, мм	33,0	32,0	34,0	28,0	35,0	37,0	33,0
Водостійкість, см ³ ·г ⁻¹	0,06	0,07	0,20	0,06	0,05	0,07	0,06
Колірний тон, нм	618		640	620	-	-	-
Чистота кольору, %	64		50	59	-	-	-
Світлота, %	28		21	22	-	-	-
КДЗВ, %	50		84	72	65	60	68
КДВ, %	-	-	-	-	75	87	69
G, %	-	-	-	-	3,48	4,97	1,93
Вартість 1 тони фрити, грн./т (за 2014 р.)	10167,30	11539,90	10090,19	12009,99	23114,21	20462,27	20188,82

За вартістю сировинних матеріалів, які випростовуються для виготовлення 1 тони фрити, розроблені дослідні емалі знаходяться приблизно на рівні вартості виробничих фрит, а склади 16-2 та МФ-8 навіть дешевші. Крім того, основна економічна ефективність використання розроблених емалей утворюється за рахунок зменшення температури випалу виробів на 30–50°С, а у випадку білих титанових емалей і за рахунок значного зменшення температури варки фрити, приблизно на 100–110°С. За технологічними, експлуатаційними та оптико-колірними характеристиками розроблені дослідні емалі не уступають, а за деякими показниками навіть кращі ніж виробничі емалі.

БЛОК-СХЕМА ОДЕРЖАННЯ БЕЗФТОРИСТИХ ТА МАЛОФТОРИСТИХ ЯСКРАВОЗАБАРВЛЕНИХ ТА БІЛИХ ЕМАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ



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 заглушеності, 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 SiO₂ від 48 до 50 мол.% та концентрації B₂O₃ від 13 до 19 мол.% і Na₂O від 16 до 22 мол.%. Але водостійкість цих емалей відповідає 3-му гідролітичному класу, що для посудних виробів є небажаним, навіть за умови використання яскравозабарвлених покриттів для зовнішнього нанесення. В той же час,

склоемалі, які вміщують 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, 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_2O_3 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_2O_3 до складів покривних емалей призводить до змін у мікроструктурі скла: первинна крапельна ліквацийна структура укрупнюється, відбувається процес злиття крапель, що проявляється в стрімкому зростанні глушіння покриттів (збільшення коефіцієнта дифузного відбиття), оскільки їх випал є фактично додатковою термообробкою ліквуючого скла.

5. Для отримання безфтористих низькотемпературних покривних кольорових емалей встановлено найбільш раціональне співвідношення основних компонентів натрійборосилікатної системи, мол.‰: Na_2O – 19,3; B_2O_3 – 12,4; SiO_2 – 51,3 та наступне обмеження співвідношення решти компонентів, мол.‰: TiO_2 – 5,25–8,5; P_2O_5 – 2,0–3,63; Al_2O_3 – 2,0–5,25; CaO – 2,0–5,25.

6. Встановлено, що введення до складу безфтористої покривної емалі модифікуючих додатків Fe_2O_3 та 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 (λ – 640 нм, P – 50%, L – 29–21%, КДЗВ – 62–84%).

7. Встановлено, що для отримання якісних білих титанових емалей необхідно використовувати тріаду лужних компонентів Na_2O , K_2O , Li_2O , а також лужно-земельні BaO , MgO . Введення до складу емалі Li_2O та BaO з різними радіусами катіонів призводить до підвищення хімічної стійкості

(1-й гідролітичний клас водостійкості) та зниження температури випалу склопокриттів (800°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.% зверх 100 мас.% основного скла) деяких компонентів: ZrO_2 , 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 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 ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Брагина, Л.Л. Технология эмали и защитных покрытий [Текст] / Под ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина – Харьков: НТУ ХПИ; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с.
2. ГОСТ 24788-2001. Посуда хозяйственная стальная эмалированная. Общие технические условия [Текст] – Введ. 2002-09-01. – Минск: Межгосударственный стандарт, 2001. – 14 с.
3. Lips, K. Food Contact materials in Europe: a challenge for the enamel industry [Text] / K. Lips, D. Jacobs, N. Nyssen // 23rd International Enamellers Congress – Florence, 2015. – P. 209–221.
4. Петцольд, А., Пешманн Г. Эмаль и эмалирование: справочник – М.: Металлургия, 1990. – 574 с.
5. Sarrazy, K. Low fire enamels for new pre-primed steels [Text] / K. Sarrazy, A. Aronica, A. Leseur // 23rd International Enamellers Congress – Florence, 2015. – P. 88–100.
6. Pagliuca, S. Porcelain (Vitreous) Enamels and Industrial Enamelling Processes. The Preparation, Application and Properties of Enamels [Text] / Silvano Pagliuca, William D. Faust. – Third Edition, Mantova: Tipografia Commerciale, 2011. – 900 p.
7. Технологическая инструкция 245-Э-01-03 по производству эмалевых фритт и шликеров [Текст] / ОАО «Новомосковский трубный завод»; Новомосковск, 2003. – 53 с.
8. А.с. 710998 СССР, МПК² С 03 С 7/04. Эмаль [Текст] / М.Т. Мельник, Л.Г. Ходский, Л.К. Ушакова (СССР). – № 2586884/29-33; заявл. 06.03.78; опубл. 25.03.80, Бюл. №26.
9. А.с. 18477 НРБ, МПК³ С 03 С 7/00. Силикатные титановые эмали, окрашенные в голубой и розовый цвета [Текст] / К.С. Сахио, М.И. Кацарова, А.Й. Сахио (НРБ). – №26764; заявл. 28.07.72; опубл. 10.02.79, Бюл. №12.

10. А.с. 958358 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Фритта для цветного эмалевого покрытия [Текст] / В.И. Семерикова, З.С. Седова, Г.С. Комарова (СССР). – № 2932554/29-33; заявл. 24.03.80; опубл. 15.09.82, Бюл. №34.

11. А.с. 718383 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Эмаль [Текст] / Я.И. Белый, Т.А. Шевченко, С.Б. Питкевич (СССР). – № 2663272; заявл. 28.08.78; опубл. 28.02.80, Бюл. №8.

12. А.с. 451650 СССР, МПК² С 03 С 7/00. Эмаль [Текст] / И.Г. Хизанишвили, Г.С. Гвердцители, Н.Н. Шубладзе (СССР). – № 1121362/29-33; заявл. 13.02.73; опубл. 30.11.74, Бюл. №44.

13. А.с. 992448 СССР, МКИ С 03 С 7/04. Эмалевоe покрытие для стали [Текст] / Я.И. Белый, Т.А. Шевченко, Э.М. Сардак, С.Б. Питкевич, Н.И. Роговец (СССР). – № 3306311/29–33; заявл. 26.06.81; опубл. 30.01.83, Бюл. №4.

14. А.с. 1615160 СССР, МКИ⁵ С 03 С 8/08. Фритта для бежевого эмалевого покрытия [Текст] / Я.И. Белый, С.М. Пономарчук, Т.А. Шевченко, В.В. Дудкин, Н.Ю. Ильченко, Е.И. Потебенько (СССР). – № 4490595/29–33; заявл. 03.10.88; опубл. 23.12.90, Бюл. №47.

15. Kovacs, T. Emailure vin colorate pentru emailrea aparatelor casnice de gatit si incalzit [Текст] / Т. Kovacs // Ind. usoara. Piel., conf. piele. – 1981. – №6. – Р. 265–267.

16. А.с. 512184 СССР, МПК³ С 03 С 7/04. Цветная эмаль [Текст] / Я.И. Белый, А.И. Бондарь (СССР). – № 2051030/33; заявл. 08.08.74; опубл. 29.06.76, Бюл. №29.

17. А.с. 20460 НРБ, МПК³ С 03 С 5/00. Эмаль [Текст] / К.С. Сахио, Д.Д. Матеева, М.И. Кацарова, В.А. Кинчева (НРБ). – №26764; заявл. 22.05.74; опубл. 18.05.74, Бюл. №22.

18. Пат. 98473 СРР, МПК⁴ С 03 С 8/12. Состав розовой эмали [Текст] / Dorel C., Mihai N., Ladislau C. (СРР); заявник та патентовласник Intreprinderta «Metalica» – № 128969; заявл. 08.07.87; опубл. 22.11.89, Бюл. №25. – 3 с.

19. А.с. 857030 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/04. Фритта для цветного эмалевого покрытия [Текст] / Я.И. Белый, С.М. Пономарчук, А.И. Бондарь, В.И. Худяков (СССР). – № 2804077; заявл. 30.07.79; опубл. 23.08.81, Бюл. №31.

20. А.с. 1592294 СССР, МПК⁵ С 03 С 8/08. Фритта для цветного эмалевого покрытия [Текст] / В.К. Никитин, А.П. Степичев, Г.А. Овчинников, В.И. Уманский, Н.М. Сысоева, А.И. Павленко, Г.М. Антонюк, В.М. Тучина, Г.П. Савченко, Я.И. Белый, А.И. Бондарь, С.Б. Питкевич, В.В. Горховский (СССР). – № 4490681/31-33; заявл. 04.10.88; опубл. 15.09.90, Бюл. №34.

21. А.с. 1164218 СССР, МПК⁴ С 03 С 8/06. Фритта для цветного эмалевого покрытия [Текст] / Я.И. Белый, Т.А. Шевченко, С.Б. Питкевич, А.И. Бондарь (СССР). – № 3589464/29-33; заявл. 13.05.83; опубл. 30.06.85, Бюл. №24.

22. А.с. 248867 ЧССР, МКИ С 23 D 5/04. Титановая порошкообразная фритта для сухого способа нанесения на металл [Текст] / В. Боус, Я. Тенорова, П. Степан (ЧССР). – № 5345–85; заявл. 18.07.85; опубл. 15.01.88, Бюл. №2.

23. А.с. 87562 СРР, МКИ С 03 С 1/02. Фритта декоративной покровной эмали [Текст] / Avram I., Kovaks T., Tasi I.A. (СРР). – № 110340; заявл. 16.03.85; опубл. 30.11.85.

24. А.с. 1102778 СССР, МПК⁴ С 03 С 9/00. Эмаль [Текст] / Я.И. Белый, Т.А. Шевченко, С.Б. Питкевич, Н.М. Бублик (СССР). – № 3539470/29-33; заявл. 14.01.83; опубл. 15.07.84, Бюл. №26.

25. Пат. 95028 СРР, МПК⁴ С 03 С 8/02. Состав фритты покровной цветной [Текст] / Petru C., Adalbert A., Dorel C., Alexandru O. (СРР); заявник та патентовласник Intreprinderta «Metalica» – № 122660; заявл. 20.03.86; опубл. 30.08.88, Бюл. №28. – 3 с.

26. А.с. 1073195 СССР, МКИ С 03 С 7/00. Фритта для эмалевого покрытия по стали [Текст] / А.И. Бразговская, Л.Г. Ходский (СССР). – № 3256045/29–33; заявл. 04.03.81; опубл. 15.02.84, Бюл. №6.

27. Пат. 76897 Україна, МПК⁶ С 03 С 8/02, С 03 С 8/08. Світлозабарвлена безборна титанова емаль [Текст] / Білий Я.І., Мінакова Н.О. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ «Укр. держ. хім.–техн. ун-т.» – № а200500668; заявл. 25.01.05; опубл. 15.09.06, Бюл. №9. – 3 с.

28. Пат. 76823 Україна, МПК⁶ С 03 С 8/02, С 03 С 8/08. Світлозабарвлена безборна титанова емаль [Текст] / Білий Я.І., Мінакова Н.О. (Україна); заявник

та патентовласник ДВНЗ «Укр. держ. хім.–техн. ун-т.» – № а20040806684; заявл. 10.08.04; опубл. 15.09.06, Бюл. №9. – 3 с.

29. А.с. 1263661 СССР, МПК⁴ С 03 С 8/08. Фритта для эмалевого покрытия для стали [Текст] / В.Я. Иоффе, М.И. Ковнер, Д.Ф. Ушаков, Е.А. Кольчак, Н.В. Иванов (СССР). – № 3895084/29-33; заявл. 15.05.85; опубл. 15.10.86, Бюл. №38.

30. Заявка 94029961 Россия, МПК⁶ С 03 С 8/08. Фритта для цветного эмалевого покрытия [Текст] / Ефименко С.А., Жабров В.А., Зубехин А.П., Яценко Е.А. (Россия) – № 94029961/33; заявл. 05.08.94; опубл. 27.05.96, Бюл. №7

31. Пат. 15647 Україна, МПК⁶ С 03 С 8/02. Безгрунтова кольорова емаль для сталі [Текст] / Шевцов О.Є., Молчанова Н.С., Ткаченко Н.М., Сімонова А.П., Столярова Н.М, Чернявський В.В., Іванов П.М., Захаров Ю.В. (Україна); заявник та патентовласник «Проект.-констр. технол. ін.-т Газоапарат» – № 95321307; заявл. 12.06.90; опубл. 30.06.97, Бюл. №3. – 3 с.

32. А.с. 1102775 СССР, МПК³ С 03 С 7/04. Фритта для эмалевого покрытия [Текст] / В.Я. Иоффе, Д.Ф. Ушаков, М.И. Ковнер, Ю.А. Агапов, В.И. Карабыдо (СССР). – № 3568195/29-33; заявл. 21.02.83; опубл. 1984, Бюл. №26.

33. Пат. 2016862 АН Республика Молдова, МПК⁵ С 03 С 8/08. Эмаль для стали [Текст] / Окопная Н.Т., Иоффе В.Я., Волошина Л.В., Панкова С.И., Гандзюк И.Б. (АН Республика Молдова); заявник та патентовласник Кишин. произв. объедин. «Кишиневэлектромаш» – № 5038026/33; заявл. 17.04.92; опубл. 30.07.94, Бюл. №25. – 2 с.

34. А.с. 1458336 СССР, МКИ⁴ С 03 С 8/08. Эмаль [Текст] / А.Н. Веретенников, М.Т. Загуральский, Л.А. Веретенникова (СССР). – № 4220755/29–33; заявл. 01.04.87; опубл. 15.02.89, Бюл. №6.

35. А.с. 1413065 СССР, МКИ С 03 С 8/08. Эмаль [Текст] / М.Т. Загуральский, Т.С. Ткаченко, М.Л. Бондарева, А.Н. Веретенников, Л.А. Веретенникова (СССР). – № 4197339/29–33; заявл. 19.02.87; опубл. 30.07.88, Бюл. №28.

36. А.с. 833615 СССР, МКИ С 03 С 7/00. Фритта для эмалевого покрытия [Текст] / М.Н. Новикова, Т.Д. Уткина, ВМ. Иванова (СССР). – № 2825970/29–33; заявл. 08.10.79; опубл. 30.05.81, Бюл. №20.

37. А.с. 1655927 СССР, МКИ⁵ С 03 С 8/08. Фритта для эмалевого покрытия [Текст] / В.Я. Иоффе, Ф.Ф. Ушаков, Л.К. Ефимова (СССР). – №4665586/33; заявл. 31.01.89; опубл. 15.06.91, Бюл. №22.

38. А.с. 1416461 СССР, МПК⁴ С 03 С 8/08. Эмаль [Текст] / А.Н. Веретенников, Л.А. Веретенникова, Т.С. Ткаченко, М.И. Ковнер и др. (СССР). – № 4158986/29-33; заявл. 10.11.86; опубл. 15.08.88, Бюл. №30.

39. А.с. 1392039 СССР, МПК⁴ С 03 С 8/12. Эмаль [Текст] / Т.Л. Ржевуская, Г.В. Цыбульская, Э.П. Крюкова, Л.Г. Ходский (СССР). – №4050974/29-33; заявл. 08.04.86; опубл. 30.04.88, Бюл. №16.

40. А.с. 1413064 СССР, МПК⁷ С 03 С 8/08. Эмаль [Текст] / А.Н. Веретенников, Л.А. Веретенникова, Т.С. Ткаченко, М.Л. Бондарева, М.И. Ковнер (СССР). – № 4143906/29-33; заявл. 10.11.86; опубл. 30.07.88, Бюл. №28.

41. Пат. 90564 Україна, МПК⁶ С 03 С 8/00, С 03 С 8/08, С 03 С 8/12. Безфториста жовто-кремова емаль [Текст] / Білий Я.І., Кислична Р.І., Науменко С.Ю., Нагорна Т.І. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ «Укр. держ. хім.–техн. ун-т» – № а200808213; заявл. 17.06.08; опубл. 11.05.10, Бюл. №9. – 4 с.

42. Пат. 28677 Україна, МПК⁶ С 03 С 8/02. Безфториста фритта для кольорового емалевого покриття [Текст] / Рижова О.П., Білий Я.І., Пономарчук С.М., Кислична Р.І., Нагорна Т.І., Антипов Ю.М., Терновська Л.А., Косенко О.І., Худяков В.І. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ «Укр. держ. хім.–техн. ун-т» – № 97084195; заявл. 20.01.98; опубл. 16.10.2000, Бюл. №5. – 3 с.

43. А.с. 1440883 СССР, МПК⁴ С 03 С 8/14. Масса для получения эмалевого покрытия красного цвета [Текст] / С.Е. Гуслянникова, Л.Д. Антонова, Д.Ф. Ушаков, М.С. Захаров, Е.В. Сушкин (СССР). – № 4172962/31-33; заявл. 04.01.87; опубл. 30.11.88, Бюл. №44.

44. Пат. 53213 Україна, МПК⁷ С 03 С 8/00, С 03 С 1/00,4/00. Маса для одержання скломалеєвих покриттів салатних тонів [Текст] / Білий Я.І., Пономарчук С.М., Науменко С.Ю., Кислична Р.І., Собченко І.В. (Україна);

заявник та патентовласник ДВНЗ «Укр. держ. хім.–техн. ун-т.» – № 2002042730; заявл. 05.04.02; опубл. 15.01.03, Бюл. №1. – 3 с.

45. А.с. 1058910 СССР, МПК³ С 03 С 7/04. Фритта для получения эмалевого покрытия [Текст] / М.Т. Загуральский, М.И. Ковнер (СССР). – №3438989/29-33; заявл. 17.05.82; опубл. 1983, Бюл. №45.

46. А.с. 1208031 СССР, МКИ С 03 С 8/08. Фритта для светлоокрашенного эмалевого покрытия [Текст] / Д.Ф. Ушаков, Л.Д. Антонова, Ю.К. Комаров, М.С. Захаров, В.П. Рязанова (СССР). – № 3822974/29–33; заявл. 12.12.84; опубл. в Б. И., 1986, Бюл. №4.

47. Пат. 105111 Україна, МПК⁷ С 03 С 8/02, С 03 С 18/12. Емаль [Текст] / Білий Я.І., Кислична Р.І., Павлова К.В. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ «Укр. держ. хім.–техн. ун-т.» – № а201302175; заявл. 21.02.13; опубл. 10.04.14, Бюл. №7. – 6 с.

48. Пат. 73896 Україна, МПК⁵ С 03 С 8/02, С 03 С 8/08, С 03 С 8/12, С 03 С 8/20. Безборна титанова емаль [Текст] / Білий Я.І., Мінакова Н.О., Пономарчук С.М. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ «Укр. держ. хім.–техн. ун-т.» – № 20040705232; заявл. 01.07.04; опубл. 15.09.05, Бюл. №9. – 2 с.

49. Пат. 100948 Україна, МПК С 03 С 8/20. Титанова емаль [Текст] / Голеус В.І., Рубанова О.М., Козирєва Т.І., Нагорна Т.І.. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ «Укр. держ. хім.–техн. ун-т.» – № а201112829; заявл. 01.11.11; опубл. 11.02.13, Бюл. №3. – 6 с.

50. Белый, Я.И. Разработка и исследование стекол и эмалей для получения защитных покрытий с пониженными температурами наплавления: Автореф. дисс....д-ра техн. наук. – Харьков, 1982. – 35 с.

51. ТУ 21 УССР 289-80. Эмали стекловидные низкотемпературные. Введ. 01.08.80. – 10 с.

52. А.с. 591421 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Эмаль [Текст] / Д.Ф. Ушаков, Л.Р. Малинин, Л.П. Лебедева и др. (СССР). – №2371238/29-33; заявл. 14.06.76; опубл. 05.02.78, Бюл. №5.

53. А.с. 628105 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Эмаль [Текст] / Н.Н. Шубладзе, Д.Ф. Ушаков, А.И. Шутанашвилли и др. (СССР). – №2484443/29-33; заявл. 12.05.77; опубл. 15.10.78, Бюл. №34.

54. А.с. 833619 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Эмаль [Текст] / Д.Ф. Ушаков, Т.Ф. Кириленко, Э.И. Лавут. (СССР). – №2698520/29-33; заявл. 19.12.78; опубл. 30.05.81, Бюл. №20.

55. А.с. 654558 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Эмаль [Текст] / С.В. Рудакова, М.Н. Ковнер. (СССР). – №2528527/29-33; заявл. 30.09.77; опубл. 30.03.79, Бюл. №12.

56. А.с. 691425 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Эмаль [Текст] / М.Г. Загуральский, М.И. Ковнер. (СССР). – №2601543/29-33; заявл. 06.04.78; опубл. 15.10.79, Бюл. №38.

57. Pyzik, A. Badonier emalic tytanuorjch o wiskieg rawartosn born / A. Pyzik // Sklo i ceram, 1982, 33, №1 – Р. 18–21.

58. А.с. 800143 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Эмаль [Текст] / Ю.Д. Баринов, С.М. Пономарчук, А.П. Козлова. и др. (СССР). – №2672074/29-33; заявл. 09.10.78; опубл. 30.01.81, Бюл. №4.

59. А.с. 947107 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Фритта для емалевого покритія [Текст] / В.Ф. Кондин, А.М. Алехин. (СССР). – №2929931/29-33; заявл. 21.04.80; опубл. 30.07.82, Бюл. №28.

60. А.с. 1033463 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Фритта для емалевого покритія [Текст] / М.И. Степанова, В.А. Семенченко, В.Г. Мещанин. (СССР). – №3389190/29-33; заявл. 05.02.82; опубл. 07.08.83, Бюл. №29.

61. А.с. 1141081 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Фритта для емалевого покритія [Текст] / А.М. Алехин, Л.И. Федорищак. (СССР). – №3576383/29-33; заявл. 12.04.83; опубл. 23.02.85, Бюл. №7.

62. А.с. 1381089 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Эмаль [Текст] / Н.П. Кисиленко, В.А. Виноградова, А.О. Голозубова и др. (СССР). – №2645132/29-33; заявл. 23.02.86; опубл. 10.11.88, Бюл. №42.

63. А.с. 139583 ПНР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Титановое покрытие для стали [Текст] / Kucharshi Wladys, Ciermiak Leszek, Tusnio Mario. – №2655646/29-33; заявл. 22.07.86; опубл. 12.10.88, Бюл. №30.

64. А.с. 248867 ЧССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Титановая порошкообразная фритта для сухого способа нанесения [Текст] / Bouse Vaclav, Tenogova Zaroslano, Stefan Pavel Sunid. – №2544612/29-33; заявл. 03.06.87; опубл. 10.09.88, Бюл. №15.

65. А.с. 242083 ЧССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Титановая эмаль, наносимая электростатическим способом [Текст] / Bouse Vaclav, Stefan Pavel, Smal Frauti Slk. – №2659433-29-33; заявл. 03.05.83; опубл. 10.06.84, Бюл. №12.

66. Пат. 92428 Україна, МПК⁵ С 03 С 8/12, С 03 С 8/02, С 03 С 8/20. Безфториста безборна титанова емаль [Текст] / Білий Я.І., Мінакова Н.О., Кислична Р.І. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ «Укр. держ. хім.–техн. ун-т.» – № а200910171; заявл. 07.10.09; опубл. 25.10.10, Бюл. №20. – 3 с.

67. А.с. 554225 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Эмаль [Текст] / В.Ф. Зуева, Л.А. Соколова и др. (СССР). – №2161569/33; заявл. 08.07.75; опубл. 15.04.77, Бюл. №14.

68. А.с. 1165653 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Эмаль [Текст] / А.Я. Циммерс, М.И. Ковнер, В.Я. Иоффе и др. (СССР). – №3709805/29-33; заявл. 07.03.84; опубл. 07.07.85, Бюл. №25.

69. Пат. 107004 ГДР Titanemaile mit niedrigen Eindrem temperature / Petrold Armin, Mustafa Mustafa. опубл. изобр. за руб., 1974, №7.

70. А.с. 631478 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Эмаль [Текст] / Д.Ф. Ушаков и др. (СССР). – №2495764/29-33; заявл. 13.06.77; опубл. 05.11.78, Бюл. №41.

71. Пат. №53-61610 (Япония). Мацусто Дэнко К.К / Напа Хасида Ацуси, Якиве Касиро, Талокаси Хисямицу. – Оpubл. Б.И. 1979, №5.

72. А.с. 761432 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Эмаль [Текст] / Д.Ф. Ушаков, В.В. Грачев, Э.И. Лавут (СССР). – №2856446/29-33; заявл. 02.10.79; опубл. 02.11.81, Бюл. №15.

73. А.с. 833616 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Эмаль [Текст] / М.Г. Загуральский, М.И. Ковнер. (СССР). – №2830058/29-33; заявл. 17.10.79; опубл. 30.05.81, Бюл. №20.

74. А.с. 1060582 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Эмаль [Текст] / А.С. Федоров, Ю.И. Бакалин и др. (СССР). – №3313029/29-33; заявл.06.05.81; опубл. 15.12.83, Бюл. №46.

75. А.с. 1105484 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Эмаль для стали [Текст] / Д.Ф. Ушаков, В.В. Грачёв и др. (СССР). – №3585924/29-33; заявл. 04.03.83; опубл. 30.07.84, Бюл. №28.

76. А.с. 1154228 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Эмаль [Текст] / М.Г. Мельник, А.И. Циканова, С.П. Радцевич и др. (СССР). – №3669423/29-33; заявл. 025.12.83; опубл. 07.05.85, Бюл. №7.

77. А.с. 1217808 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Эмаль [Текст] / Л.В. Волошина, С.И. Панкова, В.И. Карабыло. (СССР). – №3836599/29-33; заявл. 06.12.84; опубл. 15.03.86, Бюл. №10.

78. А.с. 1470688 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Фритта для эмалевого покрытия [Текст] Ю.И. Бакалин, Л.С. Федорова. (СССР). – №4293745/29-33; заявл. 03.08.87; опубл. 07.04.88, Бюл. №13.

79. А.с. 1458335 СССР, МПК⁴ С 03 С 7/00. Эмаль [Текст] / М.Г. Загуральский, Л.А. Веретенникова, А.Н. Веретенников. (СССР). – №4207411/29-33; заявл. 10.03.87; опубл. 15.02.88, Бюл. №6.

80. Седельникова, М.Б. Влияние минерализаторов на синтез керамических пигментов из талька [Текст] / М.Б. Седельникова, В.М. Погребенков, Н.В. Лисеенко // Стекло и керамика. – 2009. – №6. – С. 28–30.

81. Ящишин, Й.М. Технологія скла у трьох частинах: Ч I. Фізика і хімія скла: Підручник [Текст] / Й.М. Ящишин. – Львів: Вид-во «Бескид Біт», 2004. – 204 с.

82. Беляев, Г.И. Влияние фтора на свойства легкоплавких эмалей [Текст] / Г.И. Беляев, Я.И. Белый // Стекло и керамика, 1965, №4. – С. 34–36.

83. Белый, Я.И. Синтез силикатных эмалей для яркоокрашенных покрытий. Сообщение 1. Расчет стеклоэмалей по составу [Текст] / Я.И. Белый, С.М. Пономарчук, А.И. Бондарь // Вопр. химии и хим. технологии, 1983. – № 73. – С. 3–5.

84. Аппен, А.А., Богоровский Е.Е., Калинина А.Н. Фазовый состав и микроструктура белых эмалевых покрытий. [Текст] – Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, 1978, 2, №14, С. 351–355.

85. Hennicke, H. Investigation of the mechanism jamming fluoride opaque glass [Text] / H. Hennicke, S. Henning // – Glasstechn. Ber., 1970. – 43. – №4. – P. 138–146.

86. Hellmold, P. Development of new, free of fluorine white enamels [Text] / P. Hellmold, B. Rödicker, K. Hartmann // 19th International Enamellers Congress – Venice, 2001. – P. 145–152.

87. Гуляян, Ю.А. Физико-химические основы технологии стекла [Текст] / Ю.А. Гуляян. – Владимир: Транзит-ИКС, 2008. – 736 с.

88. Петцольд, А. Эмаль [Текст]: Учебное пособие / А. Петцольд. – М.: Государственное научно-техническое из-во литературы по черной и цветной металлургии, 1958. – 512 с.

89. Артамонова М.В. Химическая технология стекла и ситаллов: Учебник для вузов / М.В. Артамонова, М.С. Асланова, И.М. Бужинский; Под ред. Н.М. Павлушкина. – М: Стройиздат, 1983. – 432 с.

90. Саввова, О.В. Структурные изменения в стеклах системы $R_2O - RO - TiO_2 - P_2O_5 - R_2O_3 - SiO_2$ при их микроликвации [Текст] / О.В. Саввова, Л.Л. Брагина, Е.В. Бабич // Стекло и керамика. – 2010. – №12. – С. 7–10.

91. Мулеванов, С.В. Исследование структуры многокомпонентных фосфорсодержащих силикатных стекол методами колебательной спектроскопии [Текст] / С.В. Мулеванов, Н.И. Минько, С.А. Кеменов и др. // Стекло и керамика. – 2009. – №4. – С. 3–5.

92. Мулеванов, С.В. Влияние добавок оксида фосфора на спектрально-оптические характеристики силикатных стекол [Текст] / С.В. Мулеванов, Н.И. Минько, С.А. Кеменов и др. // Стекло и керамика. – 2009. – №5. – С. 21–23.

93. Яценко, Е.А. Взаимное влияние компонентов белых однослойных стеклоэмалей на механизм глушения [Текст] / Е.А. Яценко. // Стекло и керамика. – 2009. – №11. – С. 30–33.

94. Яценко, Е.А. Влияние добавок P_2O_5 на процесс кристаллизации Li_2TiO_3 при глушении белых однослойных стеклоэмалевых покрытий [Текст] / Е.А. Яценко // Стекло и керамика. – 2010. – №12. – С. 24–26.
95. Аппен, А.А. Химия стекла [Текст] / А.А. Аппен // – Л.: Химия, 1974. – 352 с.
96. Бобкова, Н.М. Кристаллизация стекол системы $K_2O - Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$, модифицированных SnO_2 [Текст] / Н.М. Бобкова, Н.М. Кузьменкова // Стекло и керамика. – 2008. – №11. – С. 11–13.
97. Бабкова, Н.М. Фізичня хімія тугаплаўкіх неметалічных і сілікатных матэрыялаў [Текст] / Н.М. Бабкова // – Мн.: БДТУ, 1997. – 331 с.
98. Левицкий, И.А. Влияние состава и структурных факторов на вязкость боросиликатных стекол и расплавов [Текст] / И.А. Левицкий, Л.Ф. Папко // Стекло и керамика. – 2010. – №11. – С. 6–9.
99. Беленький, Е.Ф. Химия и технология пигментов [Текст] Изд. 4-е / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин – Л.: Химия, 1974. – 656 с.
100. Бородкин, В.Ф. Химия красителей [Текст] / В.Ф. Бородкин. – М.: Химия, 1981. – 248 с.
101. Коцик, И. Окрашивание стекла [Текст] / И. Коцик, И. Небрженский, И. Фандерлик. – М.: Стройиздат, 1983. – 210 с.
102. Агостон, Ж. Теория цвета и ее применение в искусстве и дизайне [Текст] / Ж. Агостон; пер. с англ. «Мир». – М.: Мир, 1982. – 184 с.
103. Пищ, И.В. Керамические пигменты [Текст] / И.В. Пищ, Г.Н. Масленникова. – Минск: «Вышэйшая школа», 1987. – 132 с.
104. Кутолин, С.А. Физическая химия цветного стекла [Текст] / С.А. Кутолин, А.И. Нейч. – М.: Стройиздат, 1988. – 296 с.
105. Коженцев, Ю.Т. Основы теории композиции [Текст] / Ю.Т. Коженцев // – Новоческасск: Новочерк. гос. техн. у-т., 1998. – 178 с.
106. Кириллов, Е.А. Цветоведение [Текст] / Е.А. Кириллов. – М.: Легпромбытиздат, 1987. – 128 с.
107. Медведев, В.Ю. Цветоведение и колористика: учеб. пособие (курс лекций) [Текст] / В.Ю. Медведев. – СПб: ИПЦ СПГУТД, 2005. – 116 с.

108. Риждова, О.П. Реакційне формування жовто-червоного кольору емалі [Текст] / О.П. Риждова, О.Б. Гуржій // IV Міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, – 4–6 квітня 2012 р. – Київ, НТУУ КПІ. – 195 с.

109. Туманов, С.Г. Новые пути синтеза и классификации керамических пигментов [Текст] / С.Г. Туманов // Стекло и керамика. – 1967. – №6. – С. 33–35.

110. Брагина, Л.Л. Особенности структуры и закономерности процессов формирования стеклопокрытий в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{SiO}_2$ [Текст] / Л.Л. Брагина, О.В. Саввова // Стекло и керамика. – 2009. – №7. – С. 29–31.

111. Родцевич, С.П. Влияние оксидов щелочных металлов на свойства титансодержащих стеклоэмалей [Текст] / С.П. Родцевич, В.В. Тавгень, Т.С. Минкевич // Стекло и керамика. – 2007. – №7. – С. 25–27.

112. Мулеванов, С.В. Структура ближнего порядка в силикатных стеклах, легированных оксидом фосфора [Текст] / С.В. Мулеванов // Стекло и керамика. – 2009. – №11. – С. 9–11.

113. Ящишин, Й.М. Технологія скла у трьох частинах: Ч II Технологія скляної маси: Навчальний підручник [Текст] / Й.М. Ящишин, Т.Б. Жеплинський, С.І. Дяківський // – Львів: Вид-во «Бескид Біт», 2004. – 250 с.

114. Павлушкин, Н.М. Влияние модифицирующих добавок на процесс кристаллизации стекла [Текст] / Н.М. Павлушкин, Р.Я. Ходаковская, Л.К. Тимофеева // Стекло и керамика. – 1967. – №3. – С. 11–16.

115. Ходаковская, Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов [Текст] / Ходаковская Р.Я. – М.: Химия, 1978. – 288 с.

116. Термические константы веществ: справочник в 10 т. [Текст] / Отв. ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1965 – 1982.

117. Верятин, У.Д. Термодинамические свойства неорганических веществ: справочник [Текст] / Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г. и др.; под ред. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 461 с.

118. Ландия, Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии [Текст] / Н.А. Ландия. – Тбилиси: Изд. АН Груз. ССР, 1962. – 221 с.

119. Бобкова, Н.М. Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких соединений [Текст] / Н.М. Бобкова, Л.М. Силич, И.М. Терещенко. – Минск: Университетское, 1990. – 174 с.

120. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов [Текст] / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мchedlov-Петросян. – М: Стройиздат, 1965. – 354 с.

121. Растровый электронный микроскоп РЭМ-106И: инструкция по эксплуатации. ТУ У 33.2-04799336-023-2005. – 5 с.

122. Микроскоп стереоскопический МБС-10. Руководство по эксплуатации АЦ3.850.005 РЭ. – 2005. – 15 с.

123. Дубровский, В.А. Методы исследования технологических свойств стекла [Текст] / В.А. Дубровский, М.Ф. Махова, Л.А. Первеева. – М.: Наука, 1970. – 10 с.

124. ASTM Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. Philadelphia, 1977. – 880 p.

125. Миркин, Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов: справочник [Текст] / Л. И. Миркин – М.: Физмат, 1961. – 341с.

126. Павлушкин, Н.М. Практикум по технологии стекла и ситаллов [Текст] / Н.М. Павлушкин, Г.Г. Сентюрин, Р.Я. Ходаковская. – М.: Стройиздат, 1970. – 512 с.

127. ГОСТ 10134. 0-82 - ГОСТ 10134. 3-82. Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Методы определения химической стойкости [Текст] – Введ. 01. 07. 83.

128. ГОСТ 24405-80. Эмали силикатные (фритты). Технические условия [Текст] – Введ.01.07.81.

129. ДКВ-5А. Автоматический кварцевый дилатометр. Техническое описание и инструкция [Текст] – М.: ГИС, 1978. – 35 с.

130. Блескомер фотометрический ФБ-2. Техническое описание и инструкция по эксплуатации – М.: ВНИИ полиграфия, 1984. – 24 с.

131. Компаратор цвета КЦ-3. Техническое описание и инструкция по эксплуатации БШ2.850.212ТО. – Сергиев Посад: ПО ЗОМЗ, 1990. – 68 с.

132. Платов, Ю.Т. Колориметрическая идентификация фарфора по виду материала [Текст] / Ю.Т. Платов, Р.А. Платова, Д.А. Сорокин // Стекло и керамика. – 2009. – №4. – С. 10–13.

133. Платов, Ю.Т. Оценка белизны фарфора [Текст] / Ю.Т. Платов, Р.А. Платова, Д.А. Сорокин // Стекло и керамика. – 2008. – №8. – С. 23–27.

134. Платов, Ю.Т. Инструментальная спецификация цветовых характеристик строительных материалов [Текст] / Ю.Т. Платов, Р.А. Платова // Строительные материалы. – 2013. – №4. – С. 66–72.

135. Ахназарова, С.Л. Методы планирования эксперимента в химической технологии [Текст] / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров // – М: Высш. шк., 1985. – 327 с.

136. Хохлов, М.А. Отримання яскравозабарвлених покриттів методом реакційного формування кольору [Текст] / 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.

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

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

139. Рижова, О.П. Дослідження безфтористих кольорових емалевих покриттів для маловуглицевої сталі [Текст] / О.П. Рижова, 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.

140. Зупкин, З.М. Влияние фтора на цветовые характеристики селенокадмиевых пигментов в эмалях [Текст] / З.М. Зупкин, П.И. Булер, А.А. Перминов. – Стекло и керамика, 1986. – № 5. – С. 18–19.

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

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

143. Баринев, Ю.Д. Малоборные эмали [Текст] / Ю.Д. Баринев, Я.И. Белый, Н.Ф. Смакота // – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1968. – 146 с.

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

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

146. Гуляян, Ю.А. Технология стекла и стеклоизделий [Текст] / Ю.А. Гуляян. – Владимир: Транзит-Икс, 2003. – 480 с.

147. Хохлов, М.А. Безфтористі яскравозабарвлені склопокриття з пониженою температурою випалу [Текст] / М.А. Хохлов, О.П. Риждва // V Міжднар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, – 9–11 квітня 2014 р. – Київ, НТУУ КПИ.– С. 161–162.

148. Риждва, О.П. Безфтористі яскравозабарвлені склопокриття зі зниженою температурою випалу [Текст] / О.П. Риждва, М.А. Хохлов, Р.І. Кислична // Технологический аудит и резервы производства. – 2015. – №3/4(23). – С. 12–17.

149. Liang, M. Microstructure and Properties of an Enamel Containing Nano-sized Crystals of Titanium Dioxide [Text] / Liang Menglin, Xiao Hanning, Zhuang Liyuan // 22nd International Enamellers Congress – Cologne, 2012.

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

151. Вахула, Я.І. Основи технології ситалів [Текст] / Я.І. Вахула – Львів: Вид-во Національного університету «Львівська політехніка», 2009. – 96 с.

152. Ригова, О.П. Розробка білих титанових емалєвих покриттів зі зниженою температурою випалу [Текст] / О.П. Ригова, М.А. Хохлов, Р.І. Кислична // Технологический аудит и резервы производства. – 2015. – №4/4(24). – С. 25–30.

ДОДАТОК А

Таблиця А.1 – Хімічні склади (мас.%) та властивості фторвмісних покривних емалей

Назва	Номери емалей							
	1 [8]	2 [9]	3 [10]	4 [11]	5 [12]	6 [13]	7 [14]	8 [15]
Спосіб забарвлення	Іонний	Пігментний	Пігментний	Іонний	Іонний	Іонний	Іонний	Пігментний
Оксиди								
SiO ₂	29,6-36,6	35,6	33,0-39,0	32,1-34,6	35,9-42,8	30,9-34,2	36,1-40,0	44,0-55,0
TiO ₂	21,4-25,6	18,0	15,5-19,0	11,7-14,3	0,3-0,4	9,2-13,1	11,5-15,1	0-2,0
ZrO ₂	-	-	-	1,9-2,5	-	0,4-1,0	-	-
Al ₂ O ₃	-	2,0	2,0-5,5	0,7-1,6	10,2-14,1	2,0-2,2	0,3-3,2	4,0-7,5
B ₂ O ₃	9,8-14,7	20,0	-	19,1-22	11,2-15,5	19-22,4	17,2-20,0	13,0-21,0
Li ₂ O	0,98-1,97	-	-	-	-	0,1-0,3	-	-
K ₂ O	4,9-7,84	4,0	4,0-6,5	-	-	1,4-1,6	-	-
Na ₂ O	5,85-6,94	9,45	10,0-14,0	13,2-14,5	-	11,8-13,8	13,5-15,0	1,01-16,0
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	0-5,0
MgO	-	-	-	-	-	0,8-1,8	1,2-2,5	-
CaO	-	-	-	-	-	-	-	1,5-3,0
P ₂ O ₅	-	1,58	-	3,9-4,1	-	2,4-3,9	1,5-2,5	-
NaAlF ₆	-	-	-	5,0-12,2	-	9,9-11,4	5,0-9,4	8,0-13,5
Na ₂ SiF ₆	11,7-15,8	8,14	-	-	-	-	-	-
CaF	-	-	-	-	4,8-6,7	-	-	0-8,0
F	-	-	3,5-6,0	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	3,9-4,4	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	0,1-0,3	-	-	-	-
MnO ₂	0,99-1,96	1,6	-	-	2,4-4,8	1,5-3,1	2,0-3,1	-
Co ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0,5-0,8	-	-
CuO	-	-	-	1,0-1,5	-	-	-	-
NiO	-	-	1,3-4,0	-	1,2-1,4	-	-	-
Sb ₂ O ₃	-	2,5-3	-	-	-	-	-	-
MoO ₃	-	-	-	-	0,4-1,6	-	-	-
CeO ₂	-	-	-	0,2-0,5	-	-	-	-
Технологічні параметри								
t-ра варки, °C	1250-1300	1250	1340-1350	1200-1250	-	1230-1280	1250-1280	-
Тривалість варки, хв	140	120	140	90	-	90-110	65-75	-
Інтервал випалу, °C	690-760	800-860	800-920	680-770	780-800	700-800	700-860	-
t-ра випалу, °C	730	820	-	740	-	740	-	-
Час випалу, хв	-	4	-	4	-	4	4	-
Властивості емалей								
ТКЛР, α·10 ⁷ град ⁻¹	76,4-79	-	93	-	-	-	-	-
Водостійкість, см ³ /г	-	0,09	-	-	-	-	-	-
Розтічність, мм	20-21,3	35	49-52	-	-	-	36,6-38,5	-
КДВ, %	-	70	84-85	27,5-29	-	-	29,2-41,8	-

КДЗВ, %	110	60	-	-	-	65-69	78-90	-
---------	-----	----	---	---	---	-------	-------	---

Продовження табл. А.1

Назва	Номери емалей							
	9 [16]	10 [17]	11 [18]	12 [19]	13 [20]	14 [21]	15 [22]	16 [23]
Спосіб забарвлення емалей	Іонний	Пігментний	Пігментний	Пігментний	Іонний	Пігментний	Іонний	Іонний
Оксиди								
SiO ₂	48,1-50,3	46,0	43,0-45,0	46,2-49,1	38,4-44,85	44,8-48,0	35,0-50,0	48,0
TiO ₂	-	2,5	7,0-8,0	-	13,18-16,4	-	14,0-19,0	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	0,2-2,0	-
Al ₂ O ₃	1,3-2,3	5,0	3,0-4,0	7,6-8,0	1,5-5,2	3,2-4,4	0,5-4,5	6,5
B ₂ O ₃	10,3-13,6	10,3	15,0-16,0	13,9-14,4	11,6-14,6	13,7-16,0	12,0-20,0	18,7
Li ₂ O	-	-	-	-	0,24-0,8	-	-	-
K ₂ O	-	-	4,0-5,0	-	2,95-5,02	-	-	11,3
Na ₂ O	18,4-20,7	13,9	8,0-9,0	22,4-24,2	9,85-12,92	18,9-21,2	6,0-18,0	3,0
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	2,4
MgO	-	-	0,8-1,2	-	-	-	0,5-15	-
CaO	1,8-2,0	1,8	-	-	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-	0,22-0,45	-	-	-
P ₂ O ₅	-	-	1,8-2,1	-	1,23-2,3	-	1,0-4,5	-
NaAlF ₆	5,2-7,8	3,0	6,0-7,0	3,3-6,5	-	6,7-11,9	-	-
Na ₂ SiF ₆	-	5,0	3,0-4,0	-	-	-	0,5-4,5	10,1
CaF	6,4-7,6	6,5	-	-	-	1,6-2,1	-	-
F	-	7,3-8,3	-	-	2,8-5,34	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	-	-	0,3-0,6	-	-	-	-
MnO ₂	0,4-0,8	-	-	-	-	-	-	-
Co ₂ O ₃	1,8-2,2	-	-	-	-	1,5-1,7	-	-
CoO	-	-	-	-	-	-	0,01-0,1	-
CuO	-	-	-	-	3,16-4,18	-	-	-
NiO	-	-	-	-	0,8-1,55	-	-	-
Sb ₂ O ₃	-	6,0	-	-	-	-	-	-
Технологічні параметри								
t-ра варки, °C	1200-1220	1250	-	1200-1200	-	1200-1250	-	-
Тривалість варки, хв	50-60	120	-	90	-	90	-	-
Інтервал випалу, °C	-	800-860	-	760-820	-	760-780	-	-
t-ра випалу, °C	-	820	-	-	-	-	-	-
Час випалу, хв	-	4	-	-	-	4	-	-
Властивості емалей								
ТКЛР, α·10 ⁷ град ⁻¹	-	-	-	123	-	-	-	-
Розтічність, мм	-	35-36	-	46-54	-	-	-	-
КДВ, %	18	70-72	-	48,5-50	51	35-38	-	-
КДЗВ, %	58-59	60-65	-	56	-	69-71	-	-

Продовження табл. А.1

Назва	Номери емалей				
	17 [24]	18 [25]	19 [26]	20 [27]	21 [28]
Спосіб забарвлення емалей	Іонний	Іонний	Оксиди на помел	Іонний	Іонний
Оксиди					
SiO ₂	47,62-54,96	30,0-60,0	54,03-67,1	47,86-51,53	50,1-55,6
TiO ₂	-	-	3,18-5,98	16,02-17,28	17,0-18,2
ZrO ₂	-	-	4,93-13,85	-	-
Al ₂ O ₃	5,46-6,22	1,0-5,0	0,77-1,63	2,01-2,91	1,06-2,4
B ₂ O ₃	6,37-14,76	4,0-21,0	-	-	-
Li ₂ O	-	-	2,25-2,39	-	-
K ₂ O	-	2,0-5,0	12,07-12,36	1,99-2,56	2,0-2,5
Na ₂ O	17,03-21,71	13,5-16,0	1,5-2,82	15,11-17,12	15,1-16,1
MgO	-	-	-	1,08-1,57	1,0-1,45
BaO	-	4,0-16,5	-	-	-
P ₂ O ₅	-	-	-	2,04-2,61	0,04-2,0
NaAlF ₆	8,34-12,79	-	-	8,3-9,35	6,4-9,7
CaF	-	7,5-10,5	-	-	-
F	-	-	3,11-5,85	-	-
Fe ₂ O ₃	0,13-0,58	-	-	0,57-0,61	-
Cr ₂ O ₃	0,9-0,97	1,0-1,25	-	-	0,06-0,15
MnO ₂	-	-	2,38-3,8	-	-
CoO	-	0,01-0,6	-	-	-
CuO	1,36-1,46	-	-	-	-
NiO	-	0,4-1,8	-	-	-
Технологічні параметри					
t-ра варки, °C	1230-1280	-	1300-1350	1260-1280	1260-1280
Тривалість варки, хв	80-90	-	-	43-52	60-70
Інтервал випалу, °C	720-780	-	830-850	750-870	750-870
t-ра випалу, °C	760	-	-	800	810
Час випалу, хв	4	-	-	4	4
Властивості емалей					
Водостійкість, см ³ /г	-	-	-	0,17-0,20	0,08-0,20
Розтічність, мм	-	-	27,3-30,7	-	-
КДВ, %	15,5-17,5	-	-	-	-
КДзВ, %	58-60	-	-	70-77	76-100

Продовження табл. А.2

Назва	Номери емалей							
	9 [33]	10 [34]	11 [35]	12 [36]	13 [37]	14 [38]	15 [39]	16 [40]
Спосіб забарвлення емалей	Іонний	Іонний	Іонний	Пігментний	Іонний	Іонний	Іонний	Іонний
Оксиди								
SiO ₂	33,0-35,0	23,0-27,0	33,0-38,0	5,0-15,0	37,0-38,0	20,0-32,0	0,82-51,04	27,7-33,0
TiO ₂	1,0-3,0	6,0-8,4	-	1,0-8,0	10,0-13,0	6,0-15,0	0,24-0,41	5,7-9,2
ZrO ₂	-	-	-	-	1,0-2,0	-	-	-
Al ₂ O ₃	3,0-4,5	6,0-10,0	3,5-8,5	-	8,0-10,0	0,1-1,6	4,14-6,92	0,1-10,0
B ₂ O ₃	-	14,0-19,0	15,5-18	8,0-15,0	15,0-16,0	15,5-17,7	13,33-19,9	16,5-19,1
Li ₂ O	-	-	-	-	0,5-1,0	-	-	-
K ₂ O	-	-	-	-	1,0-1,2	-	0,87-1,46	-
Na ₂ O	25,8-26,5	16-18,5	15,5-19,2	-	15,0-16,0	11,0-15,4	10,3-14,82	15,7-19,0
ZnO	-	3,5-6,0	3,3-5,8	-	-	3,8-9,3	-	3,8-5,2
MgO	-	1,3-3,5	3,0-7,7	-	1,0-1,7	2,3-3,9	0,65-1,058	1,3-3,5
CaO	-	3,2-6,5	3,5-6,4	-	0,5-1,5	1,8-6,0	6,56-7,03	3,2-6,5
SnO ₂	0,03-0,1	-	-	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	1,0-1,95	5,0-7,0	5,3-6,9	-	5,0-6,0	5,2-6,0	-	5,0-6,7
Fe ₂ O ₃	2,5-5,0	-	0,2-3,5	-	-	1,6-2,2	1,43-2,39	-
Cr ₂ O ₃	-	1-2,5	0,5-3,7	-	-	1,3-2,2	-	-
MnO ₂	4,0-6,0	1,5-3	-	-	-	-	-	1,6-3,5
Co ₂ O ₃	0,25-0,5	-	-	-	0,1-0,8	-	-	-
CoO	-	-	-	-	-	-	-	-
CuO	1,0-2,5	-	-	-	0,5-3,0	-	-	-
NiO	0,5-1,2	-	-	-	-	-	-	-
PbO	-	-	-	50,0-75,0	-	-	-	-
La ₂ O ₃	-	-	-	1,0-10,0	-	-	-	-
CdO	-	-	-	3,0-8,0	-	-	-	0,7-2,5
Технологічні параметри								
t-ра варки, °C	-	1200-1230	1250-1280	-	1200-1300	1250-1280	1030-1050	1250
Тривалість варки, хв	-	70-75	-	-	90	-	-	-
Інтервал випалу, °C	-	760-780	780-820	540-560	700-720	780-820	420-450	790-820
t-ра випалу, °C	-	-	-	-	700-720	-	-	-
Час випалу, хв	-	3	-	-	4-5	-	-	-
Властивості емалей								
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$ град ⁻¹	-	101-108	100-108	-	-	97,7-109	146-157	99-109
Водостійкість, см ³ /г	-	-	-	-	-	-	0,06-0,09	-
Розтічність, мм	-	42-43	33-35	-	47-50	43-45	-	-
КДВ, %	-	20-22	-	-	80-85	-	-	-
КДЗВ, %	-	61-64	64-67	-	-	-	-	70-74

Продовження табл. А.2

Назва	Номери емалей						
	17 [41]	18 [42]	19 [43]	20 [44]	21 [45]	22 [46]	23 [47]
Спосіб забарвлення емалей	Іонний	Пігментний	Пігментний	Солі на помел	Пігментний	Іонний	Іонний
Оксиди							
SiO ₂	35,95-39,4	42,8-49,8	40,5-43,0	40-42,6	41,0-56,0	41,5-42,5	47,5-49,5
TiO ₂	12,4-13,0	2,4-8,4	0,2-3,5	16-19,5	-	0,5-3,0	18,0-20,0
ZrO ₂	-	-	-	-	0,8-2,5	-	-
Al ₂ O ₃	5,83-6,80	2,1-8,1	8,5-11,5	3,0-9,0	-	9,0-11,0	1,5-3,0
B ₂ O ₃	15,3-16,4	12,6-15,6	13,0-16,0	16-16,9	16-23,8	13,5-15,5	-
Li ₂ O	-	-	-	-	-	-	-
K ₂ O	2,91-4,1	1,5-3,5	0,2-3,0	1,0-3,0	-	0,25-2,25	2,0-3,0
Na ₂ O	13,4-14,0	14,5-17,5	15,5-20,0	13-14,5	18-27,5	16,0-19,0	18,0-19,5
ZnO	-	-	-	-	0,8-2,5	-	-
MgO	0,28-1,55	-	0,1-1,5	1,4-1,6	-	0,25-1,25	-
CaO	-	2,1-8,1	0,3-2,2	-	0,5-0,9	0,5-2,0	8,5-10,0
P ₂ O ₅	-	1,0-7,0	8,0-11,0	1,1-3,0	-	8,5-10,5	-
Fe ₂ O ₃	2,86-4,45	0,01-3,0	0,5-1,5	-	0,3-0,2	0,5-2,0	-
P ₂ O ₅	4,86-5,4	-	-	-	-	-	0,025-0,2
MnO ₂	-	-	-	-	0,5-0,8	-	0,025-0,2
Co ₂ O ₃	-	-	-	-	0,03-0,08	-	-
CoO	-	-	-	-	-	-	0,025-0,2
Технологічні параметри							
t-ра варки, °C	-	1250-1270	1200	-	1180-1250	1200	1260-1280
Тривалість варки, хв	-	80-90	120	-	-	120	65-75
Інтервал випалу, °C	780-860	720-820	760-840	740-860	750-780	740-820	810-850
t-ра випалу, °C	800	-	-	820	750-780	-	830
Час випалу, хв	-	-	3-5	4	-	-	4
Властивості емалей							
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$ град ⁻¹	93,5-100	-	-	-	-	103-103,5	89,5-90,9
Водостійкість, см ³ /г	0,04-0,08	0,09-0,15	-	-	-	-	0,11-0,18
Розтічність, мм	33,9-35,7	-	-	-	35-37	-	24-30
КДВ, %	-	-	-	64-72	-	-	24-56
КДЗВ, %	-	90-95	0,1-0,12	73-100	-	-	-

Таблиця А.3 – Хімічні склади (мас.%) та властивості фторвмісних білих покривних емалей

Оксиди	Номери емалей						
	1 [4]	2 [4]	3 [4]	4 [48]	5 [49]	6 [50]	7 [51]
SiO ₂	41,5	35,0-45,0	40,5	48,9-49,6	38,4-49,6	32,1	34,3
TiO ₂	17,0	16,0-22,0	15,0	19,1-22,7	14,7-20,0	13,0	16,6
ZrO ₂	-	-	-	0,2-3,2	2,0-2,7	-	-
Al ₂ O ₃	3,7	<5,0	1,5	0,5-0,7	0,1-8,5	2,2	3,0
B ₂ O ₃	19,5	14,0-20,0	-	-	7,8-13,1	20,6	21,0
Li ₂ O	-	15,0-18,0	15,0	-	-	0,5	1,0
K ₂ O	3,2			2,6-2,9	1,3-4,1	3,0	1,65
Na ₂ O	13,0			10,7-10,9	9,8-14,1	12,3	13,9
MgO	0,7	-	1,0	-	0,5-1,2	1,3	1,5
CaO	-	-	-	-	0,8-5,0	-	-
P ₂ O ₅	1,4	1,0-4,0	3,5	3,0-4,5	2,0-8,1	4,1	2,2
CoO	-	-	-	-	-	0,05	0,05
F	4,6	1,0-4,0	10,0	-	2,2-5,4	-	4,8
NaAlF ₆	-	-	-	10,0-13,5	-	10,15	-
Na ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	0,2	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	0,5	-
Технологічні параметри							
t-ра варки, °C	-	-	-	1260-1280	1260-1280	-	-
Тривалість варки, хв	-	-	-	70-80	60-70	-	-
Інтервал випалу, °C	-	-	-	780-870	760-860	-	-
t-ра випалу, °C	-	-	-	810	-	-	-
Час випалу, хв	-	-	-	4	4-6	-	-
Властивості емалей							
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$ град ⁻¹	-	-	-	-	81,9-99	-	-
Водостійкість, см ³ /г	-	-	-	-	0,01-0,027	-	-
Розтічність, мм	-	-	-	-	-	-	-
КДВ, %	-	-	-	80-86	77-87	-	-
КДЗВ, %	-	-	-	76-95	66-91	-	-

Продовження табл. А.3

Оксиди	Номери емалей					
	8 [7]	9 [7]	10 [7]	11 [7]	12 [7]	13 [7]
SiO ₂	49,7	35,2	34,0	44,7	42,3	40,0
TiO ₂	4,0	5,9	7,6	16,2	17,6	17,0
Al ₂ O ₃	5,0	10,1	8,4	5,7	3,5	7,0
B ₂ O ₃	11,1	16,0	15,4	14,4	16,5	16,0
K ₂ O	-	2,2	2,1	3,3	2,6	-
Na ₂ O	10,9	5,2	5,1	12,7	13,9	16,0
MgO	-	1,5	1,4	1,0	1,5	1,5
CaO	8,9	8,5	10,9	-	-	-
P ₂ O ₅	-	4,0	2,9	2,0	2,1	2,5
Fe ₂ O ₃	0,4	-	-	-	-	-
F	-	-	-	5,0	5,4	5,0
Na ₂ SiF ₆	-	-	5,2	-	-	-
NaAlF ₆	10,0	11,4	7,0	-	-	-
Технологічні параметри						
t-ра варки, °C	-	-	-	-	-	-
Тривалість варки, хв	-	-	-	-	-	-
Інтервал випалу, °C	-	-	-	-	-	-
t-ра випалу, °C	-	-	-	-	-	-
Час випалу, хв	-	-	-	-	-	-
Властивості емалей						
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$ град ⁻¹	-	-	-	-	-	-
Водостійкість, см ³ /г	-	-	-	-	-	-
Розтічність, мм	-	-	-	-	-	-
КДВ, %	-	-	-	-	-	-
КДЗВ, %	-	-	-	-	-	-

Таблиця А.4 – Хімічні склади (мас.%) та властивості безфтористих білих покривних емалей

Оксиди	Номери емалей						
	1 [52]	2 [53]	3 [54]	4 [55]	5 [56]	6 [57]	7 [58]
SiO ₂	37,5-40,0	42,7-47,8	27,5-39,0	25,0-29,0	30,0-35,0	46,0-58,0	44,0-45,0
TiO ₂	8,0-11,0	4,4-11,1	5,0-7,5	10,0-12,0	15,0-18,0	19,0	16,0-17,0
ZrO ₂	0,5-1,0				0,5-2,8		
Al ₂ O ₃	10,0-12,0	9,0-10,1	7,5-12,5	17,0-20,0	3,0-5,0	2,0	4,5-5,2
B ₂ O ₃	10,2-12,0	6,3-6,4	15,5-19,5	15,0-17,0	18,0-23,0	6,0-18,0	15,5-16,5
K ₂ O	2,0-5,0				3,0-6,5		1,8-2,3
Na ₂ O	13,0-14,0	18,2-18,6	15,0-16,0	12,0-13,0	7,5-10,0	15,0	9,5-10,3
MgO	2,0-3,0	3,6-3,7			0,17-0,54		1,4-2,0
CaO		0,4-0,5	5,0-8,0	13,0-15,0			
P ₂ O ₅	8,0-10,0	8,1-8,4	12,0-15,0	0,2-1,0		2,0	3,8-4,2
Fe ₂ O ₃		0,3-0,4					
Технологічні параметри							
t-ра варки, °C	-	1200	-	1200-1250	1100-1200	-	1300-1320
Тривалість варки, хв	-	-	-	90	-	-	75-85
Інтервал випалу, °C	780-800	780-820	780-860	780-850	700-780	-	740-860
t-ра випалу, °C	800	780-820	-	-	-	-	860
Час випалу, хв	-	-	-	-	3-4	-	2-6
Властивості емалей							
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$ град ⁻¹	-	-	97-101	-	-	-	-
Водостійкість, см ³ /г	-	-	-	-	-	-	0,07-0,08
КДВ, %	84	82-85	78-81	85	85-87	-	90-96
КДЗВ, %	-	-	-	60	65	-	-

Продовження табл. А.4

Оксиди	Номери емалей						
	8 [59]	9 [60]	10 [61]	11 [62]	12 [63]	13 [64]	14 [65]
SiO ₂	32,52-36,32	41,0-43,0	39,5-42,5	45,0-55,0	15,0-35,0	35,0-50,0	30,0-55,0
TiO ₂	17,87-19,63	17,5-18,0	14,0-17,0	2,5-15,0	6,0-20,0	14,0-19,0	15,0-20,0
Al ₂ O ₃	3,53-6,17	2,5-4,0	3,0-5,0	5,0-9,0	2,0-20,0	0,5-4,5	0,1-6,0
B ₂ O ₃	21,76-26,57	16,0-16,5	18,0-20,0	11,0-22,0	15,0-20,0	12,0-20,0	12,0-20,0
Li ₂ O	-	-	-	-	0,0-2,0	-	-
K ₂ O	1,66-1,85	8,5-9,0	2,0-3,0	-	5,0-15,0	-	-
Na ₂ O	12,76-19,90	6,5-7,5	3,0-15,0	0,9-12,0	2,0-15,0	6,0-18,0	0,6-20,0
MgO	-	1,0-1,5	1,5-2,5	1,2-4,0	1,0-3,0	0,65-15,0	0,5-2,0
CaO	0,5-0,56	0,5-2,0	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	-	2,0-3,0	1,5-2,5	-	1,0-5,0	1,0-4,5	1,0-4,0
Fe ₂ O ₃	0,63-0,74	-	-	0,03-0,1	-	-	-
CoO	-	-	-	-	0,1	-	0,1-0,2
ZnO	-	-	-	2,0-18,0	-	-	-
Технологічні параметри							
t-ра варки, °C	1250-1300	1300-1320	1280-1320	1320-1350	-	-	-
Тривалість варки, хв	120-125	75-90	190-205	120	-	-	-
Інтервал випалу, °C	800-820	740-860	830-870	750-800	-	-	-
t-ра випалу, °C	800-820	800	-	750-800	-	-	-
Час випалу, хв	3-4	2-6	2,5	-	-	-	-
Властивості емалей							
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$ град ⁻¹	234-240	-	94-103	60-80	-	-	-
Водостійкість, см ³ /г	-	0,075-0,08	-	-	-	-	-
Розтічність, мм	27,5-29	31-32,4	-	-	-	-	-
КДВ, %	83-85	96-98	84-86	84-84	-	-	-
КДзВ, %	85-90	-	-	-	-	-	-

Продовження табл. А.4

Оксиди	Номери емалей						
	15 [66]	16 [67]	17 [68]	18 [69]	19 [70]	20 [71]	21 [72]
SiO ₂	45,0-47,5	19,0-23,0	27,0-31,0	30,0-46,0	7,5-15,0	6,0-31,0	16,0-18,0
TiO ₂	18,6-20,0	4,6-5,0	9,0-10,0	11,0-13,0	15,0-17,5	-	13,0-15,0
Al ₂ O ₃	2,5-7,0	19,0-24,0	17,9-19,8	3,0-5,0	10,0-12,5	26,0-42,0	11,0-13,0
B ₂ O ₃	-	28,0-35,0	14,8-15,3	16,0-20,0	10,0-15,0	18,0-40,0	15,5-16,5
Li ₂ O	-	-	0,1-2,5	-	-	-	-
K ₂ O	-	1,3-4,5	2,0-4,0	3,0-8,0	0,5-3,0	-	-
Na ₂ O	18,6-20,0	13,8-17,2	10,0-13,3	5,0-10,0	12,5-15,0	-	15,5-16,5
MgO	-	0,1-0,4	-	-	0,5-3,0	-	2,0-2,5
CaO	9,3-10,0	0,9-2,1	7,2-14,5	-	0,5-3,0	-	2,0-3,0
P ₂ O ₅	-	-	0,1-1,0	3,0-5,0	3,0-22,5	-	26,5-22,0
Fe ₂ O ₃	-	0,3-0,4	-	-	-	-	-
MoO ₃	-	0,08-0,12	-	-	-	-	-
Sb ₂ O ₃	-	-	0,1-1,0	-	-	-	-
Технологічні параметри							
t-ра варки, °C	1260-1280	-	1200-1250	-	-	-	-
Тривалість варки, хв	55-64	-	90	-	-	-	-
Інтервал випалу, °C	770-860	-	730-850	-	720-740	-	-
t-ра випалу, °C	-	905±15	-	-	720-740	-	-
Час випалу, хв	-	-	-	-	-	-	-
Властивості емалей							
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$ град ⁻¹	-	-	-	-	-	-	-
Водостійкість, см ³ /г	-	-	-	-	-	-	-
Розтічність, мм	-	66-68	16,2-21,0	-	-	-	-
КДВ, %	79,9-84,2	83-86,2	89-97	-	80-82	-	-
КДЗВ, %	63-70	71-74	63-65	-	-	-	-

Продовження табл. А.4

Назва	Номери емалей						
	22 [73]	23 [74]	24 [75]	25 [76]	26 [77]	27 [78]	28 [79]
SiO ₂	32,0-42,0	Решта	19,5-20,8	38,91-42,13	30,0-33,52	Решта	32,0-38,0
TiO ₂	15,0-19,0	18,82-19,4	15,1-16,5	5,61-21,85	16,80-19,50	17,5-18,0	12,0-17,0
ZrO ₂	-	2,3-3,2	-	-	0,5-1,0	-	-
Al ₂ O ₃	3,0-5,0	2,82-3,15	12,2-13,5	0,15-0,2	5,0-6,0	2,5-4,0	-
B ₂ O ₃	16,0-23,0	5,91-10,0	16,6-17,6	17,12-28,34	21,23-24,8	16,0-16,5	14,0-18,0
Li ₂ O	-	-	2,5-5,9	-	1,4-2,8	-	0,1-3,0
K ₂ O	3,0-7,0	4,1-8,12	-	7,34-8,56	-	8,5-9,0	1,5-5,0
Na ₂ O	8,0-14,0	10,52-16,7	14,4-15,4	4,21-13,04	14,0-15,0	6,5-7,5	18,0-25,0
MgO	-	-	1,0-1,5	-	0,77-2,5	1,0-1,5	-
CaO	-	1,5-1,9	-	-	0,33-0,66	0,5-2,0	-
P ₂ O ₅	3,0-8,0	-	16,5-17,8	-	5,99-7,0	-	-
SnCl ₂	-	-	-	-	-	-	2,5-7,0
MoO	-	-	0,8-1,2	-	-	-	-
CoO	-	0,02-0,08	-	-	0,05-0,09	-	-
HfO	-	-	-	-	-	2,0-3,0	-
Технологічні параметри							
t-ра варки, °C	1180-1200	1100-1300	1300-1350	1250-1300	1150-1180	1200-1250	1100-1230
Тривалість варки, хв	-	-	100-130	140-150	70-75	60	80-85
Інтервал випалу, °C	720-800	580-720	700-800	740-750	650-850	700-760	740-780
t-ра випалу, °C	-	580-720	-	740-750	-	700-760	740-780
Час випалу, хв	-	-	-	-	3-4	-	3-4
Властивості емалей							
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$ град ⁻¹	-	-	100-105	85-86	-	-	-
Водостійкість, см ³ /г	-	-	-	-	-	0,07	-
Розтічність, мм	37-45	-	-	-	-	33,5-37	42-45
КДВ, %	87-90	-	-	85	95-97	-	-
КДЗВ, %	-	-	-	84-86	65-67	-	77-78

Таблиця А.5 – Шихтовий склад титанових емалей, що виготовляються на європейських підприємствах, мас.ч.

Матеріали	Номери емалей									
	1Т	2Т	3Т	4Т	5Т	6Т	7Т	8Т	9Т	10Т
Польовий шпат	4,5	2,7	-	-	-	-	-	-	-	-
Бура	-	24,7	-	-	-	-	-	-	-	-
Зневоднена бура	-	-	25,6	22,8	24,4	14,4	20,9	19,1	19,7	13,4
Кварцовий пісок	25,6	35,8	41,7	41,5	35,5	35,8	40,8	42,0	41,3	33,2
Сода кальцинована	24,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Селітра натрієва	2,4	-	5,7	5,6	2,5	7,0	9,0	7,8	5,7	6,5
Кремнефтористий натрій	-	-	1,2	1,2	-	-	1,2	1,2	1,2	-
Кремнефтористий калій	-	-	-	-	-	-	7,9	7,8	8,0	14,4
Селітра калієва	-	14,8	-	-	-	6,5	-	-	-	6,0
Карбонат кальцію	3,4	-	-	-	-	1,8	-	-	-	1,7
Кріоліт	2,6	3,6	-	-	-	-	-	-	-	-
Карбонат літію	-	-	-	-	2,2	2,5	-	-	-	2,3
Карбонат магнію	-	1,6	-	-	-	-	-	-	-	-
Карбонат калію	-	-	-	-	-	2,1	-	-	-	2,0
Фосфат моно-ангидрид натрію	-	-	-	-	-	-	-	3,2	6,6	-
Антимонат натрію	0,8	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
Титан	17,2	15,4	17,7	17,6	13,1	21,0	20,2	18,9	17,6	19,5
Оксид цінку	19,5	1,2	-	-	-	1,0	-	-	-	0,9
Примітка	Безборні	Ранній тип	Проміжний тип			Без фосфатів		Помірний фосфат	Багато фосфатний	Низькотемпературний, 1350 °F (732 °C)

ДОДАТОК Б

Затверджую

Директор ТОВ

«Новомосковський посуд»

Віщенья В.В.

« » 2014 р.



Затверджую

Проректор з наукової роботи

ДВНЗ «Український державний

хіміко-технологічний університет»

Харченко О.В.

« » 2014 р.



АКТ

виробничих випробувань безфтористих покривних
забарвлених емалей

Представники ТОВ «Новомосковський посуд» в особі начальника лабораторії Терновської Л.А. та інженера-дослідника Семенової О.М., з однієї сторони, та представники Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» в особі к.т.н., доцента Рижової О.П. та аспіранта Хохлова М.А., з іншої сторони, склали даний акт про те, що 20.11.2014 р. на ТОВ «Новомосковський посуд» були проведені випробування безфтористих покривних забарвлених емалей широкої гами кольорів, розроблених на кафедрі хімічної технології кераміки та скла Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет».

Для приготування емалевих шлікерів використовували безфтористі фрити №16 та №32, склад і властивості, яких наведено в табл. 1, а також виробничу фриту № 210, що містить фтор.

Таблиця 1 – Хімічний склад та властивості безфтористих фрит (мас.%)

Оксиди	Номер склооснови	
	№16	№32
SiO ₂	46,9	46,7
TiO ₂	3,4	7,74
B ₂ O ₃	13,1	13,14
Al ₂ O ₃	3,7	3,7
CaO	6,1	3,05
K ₂ O	3,0	2,98
Na ₂ O	18,3	18,18
P ₂ O ₅	4,5	4,51
Fe ₂ O ₃	1,0	-
Σ	100	100
Властивості		
Розтічність, мм	28,0	28,0
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, град ⁻¹	91,0	84,0
Водостійкість, 0,01н НСІ, см ³ ·г ⁻¹	0,08	0,06

Для забарвлення покриттів використовували пігменти: червоний 1024 синій 109, жовтий 237963, зелений 6623 у кількості 6,0 мас.ч. Фіолетові, салатіві та гірчичні кольори отримували при комбінації пігментів (табл. 2).

Таблиця 2 – Рецептатура складів шлікерів для дослідних покриттів, мас.ч.

Компоненти		Номер покриття					
		1	2	3	4	5	6
Фрити	16	-	-	-	-	-	60
	32	100	60	100	60	60	-
	210	-	40	-	40	40	40
Пігменти	Червоний 1024	6	6	-	3	-	-
	Синій 109	-	-	6	3	-	3
	Жовтий 237963	-	-	-	-	3	3
	Зелений 6623	-	-	-	-	3	-
Глина часів-ярьська		4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
NaNO ₂		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Сечовина		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
H ₃ BO ₃		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Na ₂ SiF ₆		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Вода, мл		40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0

Після старіння протягом 24 годин, шлікери наносили на заґрунтовані деталі емальованого посуду методом обливу та випалювали в конвеєрних печах №8 та в печі для випалу декору за діючими на підприємстві температурно-часовими режимами (табл. 3).

Таблиця 3 – Температурний режим випалу в печах по зонам, °С

Тип печі	Номери зон									Швидкість руху конвеєру, м/хв
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
№8	450	650	780	830	850	850	850	800	800	3,0
Декор	550	600	760	800	840	850	830	800	740	2,0

За зовнішніми ознаками емалеві покриття мають щільну структуру якісну бездефектну поверхню з високим блиском та насичені кольори.

В табл. 4 наведені оптико-колірні характеристики дослідних покриттів, які визначались в емалевій лабораторії ДВНЗ УДХТУ на компараторі кольору КЦ-3.

Таблиця 4 – Оптико-колірні характеристики емалевих покриттів

Номер покриття, колір	Координати кольору			Координати колірності		Чистота кольору (Р), %	Колірний тон (λ), нм	КДЗВ, %
	X	Y	Z	x	y			
Випал в печі №8								
1(червоний)	21,58	16,64	3,454	0,5727	0,3355	37	700	58
2(червоний)	38,00	21,24	3,607	0,6045	0,3380	53	635	62
3(синій)	11,16	8,345	8,744	0,3952	0,2952	6	577 ^{1*}	59
4(фіолетов.)	16,51	11,20	4,280	0,5159	0,3501	21	510 ¹	56
5(салатовий)	19,82	19,63	4,219	0,4538	0,4494	41	572	61
6(гірчичний)	25,37	22,27	3,791	0,4932	0,4330	54	584	57
Випал в печі для декору								
1	22,03	12,58	3,087	0,5843	0,3337	39	700	49
2	36,30	20,77	3,240	0,6018	0,3443	57	620	71
3	10,42	7,882	7,735	0,4010	0,3013	8	576 ¹	55
4	16,72	11,18	3,729	0,5285	0,3535	23	506 ¹	69
5	19,85	19,76	4,005	0,4550	0,4531	38	569	46
6	24,28	21,24	3,516	0,4951	0,4331	55	585	52

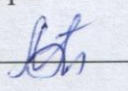
577^{1*} - довжина хвилі кольору, який знаходиться в пурпурній області графіка МКО

Відмічено, що покриття випалені за різними режимами характеризуються відносно стабільними оптико-колірними показниками.

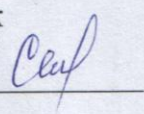
Використання безфтористих склоемалей сприятиме зменшенню забруднення повітряного басейну підприємства фтористими сполуками, які вивітрюються при варці. Розроблені склоемалі можна використовувати для зовнішнього та для внутрішнього емалювання виробів господарчо-побутового призначення, у зв'язку з тим, що вони відповідають 1-му гідролітичному класу (ДСТУ 3276-95). Для отримання насичених кольорів необхідна менша кількість дорогокоштуючих пігментів (у зрівнянні з виробничими розкладками). Емалі являються легкоплавкими, про що свідчать позитивні результати випалів в лабораторних умовах при температурі 820 °С протягом 4 хвилин та в печі для декору. Безфтористі емалі рекомендуються до впровадження на заводах по випуску виробів господарчо-побутового призначення.

Від ТОВ «Новомосковський
посуд»

Начальник лабораторії

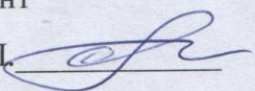
Терновська Л.А. 

Інженер-дослідник

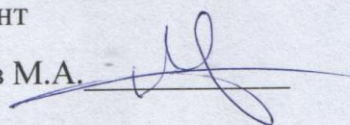
Семенова О.М. 

Від ДВНЗ УДХТУ

К.т.н., доцент

Рижова О.П. 

Аспірант

Хохлов М.А. 

ДОДАТОК В

Затверджую

Директор ТОВ

«Новомосковський посуд»

Віщенья В.В.

« 04 » вересня 2015 р.



Затверджую

Проректор з наукової роботи

ДВНЗ «Український державний

хіміко-технологічний університет»

Харченко О.В.

« 04 » вересня 2015 р.



АКТ

виробничих випробувань малофтористих білих
титанових емалей

Представники ТОВ «Новомосковський посуд» в особі начальника лабораторії Терновської Л.А. та інженера-дослідника Семенової О.М., з однієї сторони, та представники Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» в особі к.т.н., доцента Рижової О.П. та аспіранта Хохлова М.А., з іншої сторони, склали даний акт про те, що в період з квітня по червень 2015 р. на ТОВ «Новомосковський посуд» було виплавлено фрити і проведено випробування малофтористих покривних білих титанових емалей, розроблених на кафедрі хімічної технології кераміки та скла Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет».

В таблицях 1, 2 приведені хімічний та шихтовий склади дослідних емалевих фрит МФ-4, МФ-7, МФ-11, а також режими варки.

Таблиця 1 – Хімічний склад (мас.%) та умови варки малофтористих білих титанових фрит

Оксиди	Номер склооснови		
	МФ-4	МФ-7	МФ-11
SiO ₂	39,59	38,81	39,39
TiO ₂	16,19	15,87	16,10
B ₂ O ₃	14,22	13,94	14,14
Al ₂ O ₃	4,90	4,81	4,88
MgO	1,97	1,93	1,96
K ₂ O	2,74	4,65	2,73
Na ₂ O	12,16	11,92	12,10
P ₂ O ₅	4,61	4,52	4,59
F	2,35	2,30	2,34
Li ₂ O	0,49	0,48	0,49
BaO	0,78	0,77	0,78
ZrO ₂	-	-	0,50
Σ	100	100	100

Таблиця 2 – Шихтовий склад на 100 г фрити та режими варки дослідних складів

Сировинні матеріали	Номер склооснови		
	МФ-4	МФ-7	МФ-11
Пісок	38,74	37,97	38,54
Борна кислота	25,48	24,98	25,34
Діоксид титану	17,22	16,88	17,13
Триполіфосфат натрію	8,09	7,93	8,05
Кремнефтористий натрій	3,88	3,80	3,86
Натрієва селітра	20,72	20,33	20,64
Глинозем	4,73	4,64	4,71
Палена магнезія	1,97	1,93	1,96
Калієва селітра	5,96	10,11	5,93
Вуглекислий літій	1,23	1,20	1,23
Вуглекислий барій	1,00	0,99	1,00
Цирконовий концентрат	-	-	0,76
Всього	129,02	130,76	129,15
Режим варки та властивості фрит			
Температура варки, °C	1250-1260		
Час варки, хв.	110	105	110
Об'єм варки, кг	750	750	750

Для отримання шлікерів для малофтористих білих титанових емалей використовували наступні компоненти: фрита, глина часов'ярська, NaNO_2 та вода (табл. 3). Помел виконували на виробничих млинах об'ємом 50 кг.

Таблиця 3 – Рецептuru складів шлікерів для дослідних покриттів, мас.ч

Компоненти	Номер покриття		
	МФ-4	МФ-7	МФ-11
Фрита, г	100,0	100,0	100,0
Глина часов'ярська, г	7,0	7,0	7,0
NaNO_2 , г	0,2	0,2	0,2
Вода, мл	40,0	40,0	40,0

Після старіння протягом 24 годин, шлікери наносили на заґрунтовані вироби (артикул 1610, каструля $V=2$ л) методом обливу та випалювали в конвеєрних печах №8 та в пічі для випалу декору за діючими на підприємстві температурно-часовими режимами (табл. 4).

Таблиця 4 – Температурний режим випалу в печах по зонам, °С

Тип печі	Номери зон									Швидкість руху конвеєру, м/хв
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
№8	вимк.	700	750	825	850	850	850	800	вимк.	3,1
Декор	550	655	760	790	805	850	850	800	785	2,1

За зовнішніми ознаками емалеві покриття мають щільну структуру, якісну бездефектну поверхню з високим блиском та білою поверхнею.

В табл. 5 наведені властивості дослідних фрит та покриттів. Розтічність визначали відповідно до вимог ГОСТ 24405–80, хімічну стійкість відповідно ГОСТ 24788-2001. Випробування проводили в умовах ТОВ «Новомосковський посуд»

Таблиця 5 – Властивості дослідних фрит та покриттів

Властивості	Номери дослідних емалей		
	МФ-4	МФ-7	МФ-11
Розтічність, мм	43,0	43,0	47,0
Хімічна стійкість, $\text{мг/см}^2 \cdot \text{г}$	0,17	0,17	0,17
Міграція бору в модельному розчині НАс 4,0%, мг/дм^3	2,9	2,16	1,79
Міграція в водній витяжці фтору, мг/дм^3	0	0,24	0

В табл. 6 наведені оптичні характеристики дослідних покриттів, які визначались в емалевій лабораторії ДВНЗ УДХТУ на компараторі кольору КЦ-3 та блискомірі ФБ-2.

Таблиця 6 – Оптичні характеристики емалевих покриттів

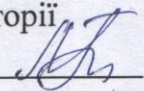
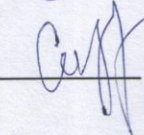
Додатки	Номери дослідних емалей		
	МФ-4	МФ-7	МФ-11
Властивості покриттів, температура випалу 800 °С, час – 4 хвилини			
КДВ, %	78	79	76
G, %	4,57	6,17	2,76
КДЗВ, %	75	64	57
Властивості покриттів, піч №8			
КДВ, %	76	75	69
G, %	5,45	7,91	1,93
КДЗВ, %	67	68	68
Властивості покриттів, піч «Декор»			
КДВ, %	73	75	72
G, %	1,24	7,81	5,25
КДЗВ, %	62	63	58
Зовнішній вигляд	Білий колір, арматура має недостатній блиск та синій відтінок	Молочно-білий колір, щільна поверхня	Білий колір з блакитним відтінком

Весь об'єм (750 кг) кожного складу фрит був вироблений для ремонту браку виробничих виробів.

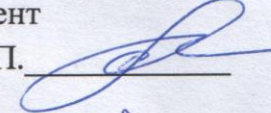
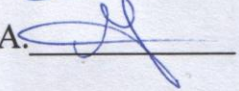
Відмічено, що покриття випалені за різними режимами характеризуються відносно стабільними оптичними показниками.

Використання малофтористих білих титанових склоемалей сприятиме зменшенню забруднення повітряного басейну підприємства фтористими сполуками, які вивітрюються при варці. Розроблені склоемалі можна використовувати для зовнішнього та для внутрішнього емалювання виробів господарчо-побутового призначення. Емалі являються легкоплавкими, про що свідчать позитивні результати випалів в лабораторних умовах при температурі 800 °С протягом 4 хвилин та в печі для декору. Малофтористі білі титанові емалі рекомендуються до серійного впровадження на заводах по випуску емальованих виробів господарчо-побутового призначення.

Від ТОВ «Новомосковський посуд»

Начальник лабораторії
Терновська Л.А. 
Інженер-дослідник
Семенова О.М. 

Від ДВНЗ УДХТУ

К.т.н., доцент
Рижова О.П. 
Аспірант
Хохлов М.А. 

ДОДАТОК Г



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Ректор ДВНЗ УДХТУ

Піваров О.А.

ДОВІДКА

про впровадження матеріалів дисертаційної роботи Хохлова М.А. «Антикорозійні та декоративні склоемалі для сталевих виробів зі зниженою температурою випалу» в практику навчального процесу ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

В дисертаційній роботі Хохлові Максима Андрійовича науково обґрунтовано та практично доведено використання безфтористих яскравозабарвлених та білих малофтористих емалевих склопокриттів для сталевих виробів господарчо-побутового призначення. Науково-технічна проблема, яка вирішується в дисертаційній роботі, полягає в одержанні декоративних склоемалевих покриттів зі зниженою температурою випалу, які забезпечать високий антикорозійний захист сталевих виробів та будуть екологічно безпечними.

Наукові та практичні результати дисертаційної роботи Хохлова М.А. впроваджено в навчальний процес кафедри хімічної технології кераміки та скла ДВНЗ УДХТУ. Теоретичні та експериментальні результати, які отримані в результаті досліджень, використані курсах лекцій, практичних і лабораторних заняттях з дисциплін «Фізико-хімічні основи технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів», «Науково-дослідна та асистентська практики», «Виробництво захисних та інших функціональних покриттів на металах та кераміці», «Виробництво скла, склокристалічних матеріалів та виробів з них», «Основи наукових досліджень та технічної творчості».

Результати досліджень Хохлова М.А., які приведені в дисертаційній роботі, мають практичну значимість при підготовці спеціалістів і магістрів за спеціальністю 7 (8).05130104 «Хімічні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів».

Декан факультету обладнання і технології
скла, кераміки, будівельних матеріалів та
харчових виробництв, д.т.н., доцент

О.В. Зайчук

В.о. завідувача кафедри хімічної
технології кераміки та скла, к.т.н., доцент

С.Ю. Науменко