

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Саввова Оксана Вікторівна

УДК 666.293

СКЛОКРИСТАЛІЧНІ МАТОВІ ПОКРИТТЯ В СИСТЕМІ  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  ДЛЯ  
ВИРОБІВ З МАЛОВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ

Спеціальність 05.17.11 - технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2005

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків.

Науковий керівник : доктор технічних наук, професор  
Брагіна Людмила Лазарівна,  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”,  
професор кафедри технології кераміки,  
вогнетривів, скла та емалей

Офіційні опоненти : доктор технічних наук, професор  
Білий Яків Іванович  
Український державний хіміко-технологічний  
університет, м. Дніпропетровськ, професор  
кафедри хімічної технології кераміки та скла

кандидат технічних наук, доцент  
Чишкала Володимир Олексійович  
Харківський національний університет  
ім. В.Н. Каразіна, м. Харків, доцент кафедри  
матеріалів реакторобудування

Провідна установа: Національний університет  
“Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології силікатів,  
м. Львів

Захист відбудеться 06.10.2005 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою:  
61002, м. Харків-2, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий 05.09.2005 р.

В. о вченого секретаря  
спеціалізованої вченої ради

Семченко Г.Д.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** У зв'язку з інтенсивним розвитком будівельної галузі в Україні існує нагальна потреба в нових оздоблюючих матеріалах для металевих виробів з високим рівнем естетико-декоративних характеристик. На сьогоднішній час у світовій архітектурно-будівельній індустрії все більш широке використання при виготовленні металевих облицювань тунелів, станцій метрополітену, залізничних та автобусних станцій, а також виробничих приміщень, інтер'єру та екстер'єру будівель набувають універсальні захисні декоративні покриття, серед яких особливе місце займають матові склоемалі. Відсутність промислового виробництва та вітчизняних розробок в цій галузі визначає актуальність даної роботи, яка присвячена розробці наукових основ синтезу склокристалічних матових покриттів та технологій для захисту виробів з тонколистової сталі з використанням одержаних фрит.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". Як виконавець здобувач проводила дослідження у рамках держбюджетної теми "Фізико-хімічні основи регульованого синтезу легкотопких стекел з високим питомим електроопором в системі  $R_2O-RO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  та процесів формування багат шарових склоемалевих покриттів одноразового випалу" (№ Д.Р. 0100U001679), за науковим напрямком 70 "Наукові основи хімічної технології створення нових неорганічних речовин та матеріалів, комплексної хіміко-технологічної переробки сировини України" (плану фундаментальних НДР МОН України, наказ №507 від 30.10.2000 р.).

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є розробка наукових основ синтезу склокристалічних матових покриттів та технологічних параметрів їх отримання для захисту виробів з тонколистової сталі. Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- визначення найбільш раціонального способу отримання матових склокристалічних покриттів на металевих виробах;
- вибір склоутворюючої системи для розробки складу вихідної скломатриці та синтез покриттів, що кристалізуються при випалі;
- дослідження ролі термічної передісторії модельних стекел при фазоутворенні в них;
- встановлення впливу попередньої термообробки стекел на їх кристалізаційну здатність;

- встановлення закономірностей ліквідаційних та кристалізаційних процесів в модельних стеклах в умовах випалу покриттів;
- оптимізація складу фрити для одержання матового покриття;
- визначення фізико-хімічних, експлуатаційних показників та розробка технологічних параметрів отриманих покриттів;
- дослідно-промислове випробування розроблених покриттів та видача рекомендації щодо їх впровадження.

*Об'єкт дослідження:* ліквідація та направлена кристалізація в титанцинквміщуючих стеклах.

*Предмет дослідження:* матові склокристалічні покриття.

*Методи дослідження:* рентгенофазовий, диференційно-термічний, петрографічний, політермічний та електронномікроскопічний методи аналізу, ІЧ-спектроскопія, метод розсіювання рентгенівських променів під малими кутами, метод факторного планування експерименту та методи математичної статистики при обробці результатів, а також визначення фізико-хімічних характеристик з використанням стандартних матеріалознавчих методик.

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

- встановлено області існування складів стекол в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  для одержання покриттів з регульованими оптичними характеристиками;
- з використанням ДТА та РФА встановлено особливості ліквідаційних процесів у формуванні матових склокристалічних покриттів, які одержані за способом змішування двох фрит: бортитанової та цинктитанової;
- науково обґрунтовано та експериментально встановлено можливість одержання матових склокристалічних покриттів шляхом направленої кристалізації стекол в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  (за однофритним способом);
- вперше з використанням ДТА, РФА, політермічного, петрографічного методів аналізу виявлено вплив хімічного складу, зокрема оксиду цинку, термічної передісторії титанцинквміщуючих стекол та температурних умов випалу покриттів з них на інтенсивність кристалізації, дисперсність та розподілення новоутворень в об'ємі матових склокристалічних покриттів;
- за даними ІЧ-спектроскопії та електронної мікроскопії та методу розсіювання рентгенівських променів під малими кутами встановлено, що спінодальна ліквідація, як проміжний етап одержання закристалізованих титанцинквміщуючих покриттів, має перевагу перед стабільною ліквідацією при одержанні матових покриттів з тонкодисперсною шовкоподібною текстурою;

- встановлено технологічні параметри одержання в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  за одно- та двофритним способами матових склокристалічних покриттів з блиском 9-12% та шорсткістю 2,35-3,21 мкм;
- науково-технічна новизна розробки підтверджена деклараційним патентом України № 52075 А "Матове емалеве покриття", С03С8/20 від 16.12.2002р.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

На підставі висунутих наукових положень синтезовані склокристалічні матові емалеві покриття шляхом ліквідаційного розподілу (за двофритним способом) та направленої кристалізації (за однофритним способом), та запропоновано технологічні параметри новітньої ресурсо- і енергозберігаючої технології виробництва продукції з тонколистової сталі з регульованими оптичними властивостями.

Застосування одержаних результатів на АТЗТ ТД "Емальзавод" (м.Харків) та ТПК "Прімекс" (м.Запоріжжя) дозволило отримати високоякісні склокристалічні матові покриття для захисту архітектурно-будівельних деталей та господарчого посуду з економічним ефектом відповідно 1,788 та 0,88 грн. на  $1\text{ м}^2$  покриття. Отримані результати створюють передумови для широкого застосування зазначених покриттів на емальовальних підприємствах України і країн СНД, що випускають сталеві емальовані вироби побутового призначення та подальшого розвитку на сучасному рівні архітектурно-будівельної галузі.

Результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ "ХП" при підготовці фахівців і магістрів за фахом 091606 "Хімічна технологія тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів".

**Особистий внесок здобувача.** Всі положення дисертації, які виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. Серед них: систематизація даних щодо способів одержання та складів склокристалічних матових покриттів; варіння модельних стекел та визначення комплексу технологічних та фізико-хімічних властивостей експериментальних стекел; проведення дослідно-промислових випробувань.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертаційної роботи докладались та обговорювались на міжнародних науково-технічних конференціях "Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности" (м.Харків, 2002-2004р.); "Інформаційні технології: наука, техніка технологія, освіта, здоров'я" (м.Харків, 2004р.); "Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов" (м.Харків, 2003р.); "Innovative trends in enamelling technology" (Острава, Чехія, 2004 р.); на міжнародному конгресі "Современные технологии в промышленности строительных материалов в стройиндустрии" (м.Белгород, 2003р.); на науково-технічній конференції "Перспективні напрямки ро-

звітку науки і технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів” (м.Дніпропетровськ, 2003р.).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 17 робіт, у тому числі: 9 статей у фахових виданнях ВАК України, 7 тез доповідей та 1 патент України.

**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, 6 розділів, 10 висновків та 3 додатків. Повний обсяг дисертації складає 191 сторінки, з них 25 ілюстрацій по тексту, 41 ілюстрація на 29 сторінках; 19 таблиць по тексту, 9 таблиць 8 на сторінках; 2 додатки на 8 сторінках; 183 найменувань використаних літературних джерел на 19 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність, а також наукову і практичну важливість питань, що складають предмет дослідження дисертаційної роботи, сформульовано мету й шляхи її досягнення.

У **першому розділі** наведено аналіз вітчизняної та закордонної науково-технічної й патентної літератури з питань синтезу, властивостей та галузей використання матових емалевих покриттів на сталевих виробах, який показав актуальність та складність проблеми їх створення. Суттєвий внесок в створення матових склоемалей зробили такі вітчизняні та закордонні вчені, як Ю.Д.Барінов, В.М.Матвієнко, Я.І.Білий, А.Г.Чигвінцев, В.І.Хаткевич, Й.А.Вернер, К.А.Маскалл. Розглянуто основні способи одержання відомих матових склопокриттів на керамічних та металевих підкладах, їх склади та властивості, що обумовлюють їх застосування в різних галузях. Виявлені особливості дифузного розсіювання світла у склокристалічних матеріалах з різною природою знепрозорення. Проаналізовані основні фактори, що сприяють формуванню структури склокристалічних матеріалів, серед яких слід виділити здатність стекол до кристалізації та роль ліквідації у процесі зародження кристалічної фази. У зв'язку з обмеженою кількістю публікацій за темою одержання легкоплавких матових емалевих покриттів на металах з регульованими оптичними та фізико-механічними показниками та відсутністю даних щодо процесів кристалізації, ліквідації при формуванні склокристалічних покриттів в умовах короткочасного випалу виробів необхідним є дослідження цих процесів та розробка наукових основ синтезу вказаних покриттів. Саме це й з'явилося метою даної роботи.

У **другому розділі** у зв'язку з необхідністю створення наукових основ синтезу склокристалічних матових покриттів та технологічних параметрів їх отримання на архітектурно-будівельних виробах та на виробах побутового призначення з тонколистової сталі обґрунтовано вибір напрямку і методики досліджень. За головну ідею було прийнято, що переду-

мовою отримання склокристалічних матових покриттів на металевому субстраті є наближення складу вихідної скломатриці до стехіометричного та забезпечення метастабільної ліквідації й кристалізації необхідних новоутворень безпосередньо в умовах короткочасного випалу цих покриттів.

Фазовий склад та структуру модельних фрит після варіння та покриттів після випалу визначали з використанням рентгенофазового, петрографічного методів аналізу та рентгєнівського мікроаналізу. Вивчення процесів, які мають місце при термообробці експериментальних фрит, здійснювали за допомогою ДТА на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей. Для визначення механізму ліквідації стекел при випалі було використано електронно-мікроскопічний метод дослідження їх мікроструктури, яке проведено на електронному мікроскопі "Tesla" з вихідним збільшенням  $\times 2500-3000$ . Кристалізаційну здатність експериментальних стекел оцінювали політермічним методом в градієнтній печі в температурному інтервалі  $600-850^{\circ}\text{C}$ . Реєстрацію їх ІЧ-спектрів здійснювали на спектрофотометрі Spekord 80M в інтервалі частот  $1400-400\text{ см}^{-1}$ . Топкісні характеристики стекел визначали на приладі конструкції Новочеркаського політехнічного інституту.

Блиск, мікротвердість та шорсткість одержаних матових склокристалічних покриттів оцінювали відповідно з використанням фотоелектричного блискоміру ФБ-2, мікротвердомір ПМТ-3 та профілометра АП. Хімічну стійкість визначали за ДСТУ 3276.

У **третьому розділі** наведено результати досліджень способів отримання матових склокристалічних покриттів та визначено найбільш раціональний з них для досягнення мети роботи з урахуванням вимог до їх блиску (не більше за 19%) та шорсткості поверхні, яка повинна відповідати висоті нерівностей поверхні  $R_z < 2,4\text{ мкм}$ . При вивченні можливості використання першого способу шляхом введення  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , тальку та оксиду цинку на помел титанвміщуючої фрити-скломатриці була визнана його недоцільність для одержання матових покриттів через відсутність стабільності процесу через часткову розчинність наповнювачів в склорозплаві і, внаслідок цього, блиску, який перевищував 19%, та надмірної шорсткості покриттів ( $R_z \geq 3,5\text{ мкм}$ ). Використання другого способу, який реалізується шляхом змішування бортитанової та цинктитанової фрит, дозволяє одержати матове склокристалічне покриття з блиском  $< 19\%$  та шовкоподібною текстурою ( $R_z < 2,4\text{ мкм}$ ). Це покриття, склад якого захищено патентом України, доцільно застосовувати при захисті та оздоблюванні елементів інтер'єру, зовнішньої поверхні посуду, ювелірних виробів та ін. Можливість одержання покриттів з різним ступенем блиску (від 40 до 17%) та шорсткістю поверхні (від 0,5 до 3,21 мкм) встановлено за третім способом шляхом направленої кристалізації. Такі властивості обумовлюють перспективність застосування даного способу при емалюванні виробів архітектурно-будівельного призначення. У зв'язку з цим було доцільним проведення подальших дос-

ліджень, направлених на встановлення та вивчення шляхів керування механізмом процесу кристалізації в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  з метою послідувального одержання покриттів з комплексом естетичних, фізико-хімічних та технологічних властивостей.

У **четвертому розділі** з використанням методу планування експерименту було обрано область в псевдопотрійній системі  $\Sigma\text{TiO}_2+\Sigma\text{B}_2\text{O}_3+\Sigma\text{ZnO}$ , де  $\Sigma(15\text{Na}_2\text{O}+45\text{SiO}_2)$  із вмістом  $\text{TiO}_2$  в межах від 5 до 20 мас.ч.,  $\text{B}_2\text{O}_3$  - від 5 до 25 мас.ч.,  $\text{ZnO}$  - від 5 до 25 мас.ч., як основу для одержання модельних стекел з метою розробки на їх основі бездефектних склопокриттів на сталевому субстраті, які відповідали б наступним вимогам до їх фізико-хімічних властивостей:  $\text{TKLP}-(85-92)\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , поверхневий натяг-(220-240) мН/м та температура випалу-(750-850)°С.

Результати досліджень топкісних характеристик та змочувальної здатності модельних стекел дозволили встановити оптимальний температурний інтервал випалу 830-850°Ñ покриттів на їх основі, що характеризуються наведеними вище властивостями.

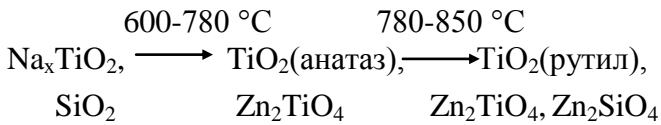
Для встановлення особливостей кристалізації при термообробці дослідних титанцинкмішуючих стекел доцільним було вивчення впливу їх складу на інтенсивність фазоутворення з використанням диференційно-термічного аналізу. Термограми стекел з  $\text{ZnO}<25\text{мол.}\%$

Рис. 1. Термограми фрит: а – термограма фрити  $\text{ZnO}<25\text{мол.}\%$  ендотермічного ефекту, яка передує екзотермічн б – термограма фрити з  $\text{ZnO}=25 \text{ мол.}\%$  ірогідність утворення значної кількості кристалічних зародків (рис.1а). Вона у цих стеклах більша, ніж в стеклах з  $\text{ZnO}=25 \text{ мол.}\%$  та аналогічним вмістом  $\text{TiO}_2$  (рис.1 б), що дозволяє стверджувати про значний вплив оксиду цинку на процеси кристалізації в зазначених вище стеклах. Чітко виражені піки екзо ефектів на термограмі складів з  $\text{ZnO}<25\text{мол.}\%$  свідчать про значну швидкість кристалізації в них, результатом якої є утворення значної кількості невеликих кристалів. Наявність додаткових крутих піків екзо ефектів при температурах від 600 до 630°С (рис.1.а) свідчить про кристалізацію значної кількості титанатів у цих стеклах, що ілюструють дані ДТА. На термограмі складів з  $\text{ZnO}=25 \text{ мол.}\%$ , навпаки, визначається пологий пік з малим нахилом. Це вказує на більш повільну швидкість кристалізації, що обумовлює утворення значних за розмірами кристалів рутилу та є передумовою матовості поверхні. Температурно-часові умови варіння дослідних стекел виявляють суттєвий вплив на процес їх кристалізацію, причому цей вплив визначається вмістом  $\text{TiO}_2$ . Дослідження впливу термічної передісторії при на кристалізаційну здатність модельних стекел та на оптичні характеристики покриттів з них після випалу показало, що стекла з вмістом  $\text{TiO}_2\leq 10\text{мол.}\%$  після варіння є рентгеноаморфними, тоді як стекла з  $\text{TiO}_2>10\text{мол.}\%$  характеризуються наявністю кристалічної фази. При випалі покриттів з них має місце подальше збільшення за розміром існуючих кристалів рутилу та поява за даними РФА нових - ортосилікату та ортотитанату цинку. При цьому завдяки вмісту у відповідних покриттях  $\text{ZnO}>20$



мол.% спостерігається подальше збільшення кількості кристалів  $\text{TiO}_2$ , що і призводить до втрати ними блиску.

За даними РФА встановлено, що перетворення кристалічної фази в дослідній системі здійснюється за схемою:



Одержані результати дозволили виявити залежність кристалізаційної здатності модельних стекел від їх термічної передісторії та встановити можливість одержання покриттів з різним ступенем блиску шляхом направленої кристалізації за запропонованою схемою (рис.2).

Таким чином, на основі модельних стекел було одержано 4 групи покриттів: прозорі блискучі, знепрозорені блискучі, знепрозорені напівматові та знепрозорені матові покриття (рис.3).

Рис. 2. Схема формування різних за оптичними характеристиками склопокриттів в системі  $\Sigma\text{TiO}_2 + \Sigma\text{B}_2\text{O}_3 + \Sigma\text{ZnO}$  (де  $\Sigma$  - сума оксидів  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Na}_2\text{O}$ )

Рис. 3. Кристалізаційна здатність модельних стекел в системі  $\Sigma\text{TiO}_2 + \Sigma\text{B}_2\text{O}_3 + \Sigma\text{ZnO} + \Sigma$ , (де  $\Sigma$  - сума оксидів  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Na}_2\text{O}$ ) в умовах випалу покриттів з них

За допомогою ДТА встановлено позитивний вплив попередньої термообробки стекел з суттєво зменшеним вмістом  $\text{TiO}_2$  (лише 10 мол.%) в інтервалі склування на інтенсифікацію процесів кристалізації, результатом якої було зниження на  $50^\circ$  температури випалу матових склокристалічних покриттів на сталевих виробках. Це дозволяє одержувати легкотопкі матові склокристалічні покриття з температурою випалу  $780-800^\circ\text{C}$ .

**У п'ятому розділі** досліджено процеси кристалізації титанцинквміщуючих стекел та формування склокристалічних покриттів з різним ступенем знепрозорення та блиску. У зв'язку з тим, що можливість виділення знепрозороючої кристалічної фази скла залежить від ступеня зв'язаності його структурної сітки, а найбільш придатними до знепрозорення є інвертні стекла, необхідним явилось дослідження впливу вмісту  $\text{SiO}_2$  та  $\text{B}_2\text{O}_3$  як склоутворюючих оксидів на безперервність кремнекисневої сітки. До таких стекел можна віднести синтезовані нами дослідні стекла, у складі яких  $\Sigma(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3) \leq 50\text{ мас.}\%$ . Модифікуючу роль в їх структурі можуть виконувати не тільки оксиди лужних металів, але й оксиди титану та цинку. Знепрозорення і кристалізація цих стекел спричинені утворенням кристалів рутилу чи ортотитанату цинку, що пов'язано з їх структурною роллю. В ІЧ спектрах характерний для них максимум поглинання знаходиться в зоні відповідно  $650-700\text{ см}^{-1}$  та  $500-600\text{ см}^{-1}$ , має чітко виражений характер та обумовлений шестерною координацією титану. В висококремнеземистих стеклах з  $\Sigma(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3) > 50\text{ мас.}\%$  координаційний стан і положення титану у каркасі скла визначається співвідношенням  $\text{Na}_2\text{O}$  та  $\text{TiO}_2$ . Склокристалічні покриття на основі даних

стекло було одержано при співвідношенні  $TiO_2/Na_2O > 1$ . В цих стеклах за даними ІЧ спектроскопії спостерігаються менш чіткі максимуми поглинання, які обумовлені положенням титану в октаедричному положенні, що є свідченням зменшення кристалізаційної здатності даних стекло, у порівнянні зі стеклами з  $\Sigma(SiO_2 + B_2O_3) \leq 50 \text{ мас.}\%$ . Слід підкреслити, що наявність цинку у всіх титанцинквміщуючих модельних стеклах перешкоджає переходу титану в четверну координацію. Саме це радикально відрізняє їх від титанвміщуючих стекло взагалі і може бути пояснено тим, що цинк є певного роду конкурентом титану за входження у каркас скла. Це підтверджується легкістю виділення рутилу в дослідних титанцинквміщуючих стеклах, навіть при вмісті в них  $TiO_2 \leq 10 \text{ мол.}\%$

Взаємний вплив  $TiO_2$  та  $ZnO$  у згаданих стеклах та склокристалічних покриттях простежується і при вивченні характеру ліквідації в них з використанням електронної мікроскопії. Було класифіковано слідувачі групи за ліквідаційними областями (рис.4): перша група - гомогенні скла №14-16 з вмістом 5 мол.%  $TiO_2$ ; друга група - гетерогенні скла №10-12 бінодальної області ліквідації з вмістом 10 мол.%  $TiO_2$ ; третя група - гетерогенні скла спінодальної області ліквідації з вмістом 15 мол.%  $TiO_2$ ,  $ZnO$  до 25 мол.% (скла №5-8) та вмістом 20 мол.%  $TiO_2$  й аналогічним вмістом  $ZnO$  (скла №1-3). Дана група стекло розміщується в тій області спінодальної ліквідації, яка відповідає більш рівномірній дрібнодисперсній структурі знепрозорених стекло у порівнянні зі стеклами, які розміщені у бінодальній області (рис.5.1). Скла

Рис.4. Ізотермічний розріз псевдопотрійної діаграми  $(ZnO + \Sigma SiO_2 + Na_2O) - (B_2O_3 + \Sigma SiO_2 + Na_2O) - (TiO_2 + \Sigma SiO_2 + Na_2O)$ : *acb, adb* – бінодали; *aeb, afb* – спінодали; цілісні лінії – коноди; прямі лінії

I-V – варіанти псевдобінарних розрізів.

четвертої групи з 25 мол.%  $ZnO$  та 10-20 мол.%  $TiO_2$  є гетерогенними і знаходяться за межами ліквідації. Кристалічна фаза в них характеризується більшими розмірами та нерівномірним розподілом у скломатриці (рис.5. 2).

За допомогою методу розсіювання рентгенівських променів під малими кутами встановлено, що в стеклах спінодальної ліквідації склад мікроліквідаційних областей наближується до складу кристалічних сполук, що виділяються в цих стеклах.

Рис. 5. Електронні мікрофотографії структури скла і покриттів  $\times 2500-3000$

I - гетерогенні скла спінодальної області ліквідації;

II - гетерогенні скла, які знаходяться за межами ліквідації.

а – після варіння; б – після випалу при температурі  $850^\circ C$

Отже, спінодальна ліквідація з наступною кристалізацією є більш вигідною з енергетичної точки зору для одержання склокристалічних матових покриттів, аніж стабільна кристалізація. Тому найбільш перспективними в цьому аспекті були визнані скла третьої групи з вмістом 15-20 мол.%  $TiO_2$ . Різниця в механізмі зародження кристалічної фази на початкових

етапах в стеклах третьої та четвертої груп пов'язана в першу чергу з координаційним станом бору. Як свідчить ІЧ-спектроскопія, в стеклах четвертої групи № 4, 9, 13 бор переважно знаходиться в четверній координації, що, як відомо, сприяє зміцненню структурної сітки. Це пояснює появу першої кристалічної фази лише при температурі 700-780°C (див. рис.1б), що підтверджується даними РФА про наявність піків кристалічної фази на відповідних рентгенограмах, характер яких свідчить про кристалічну природу мікронеоднорідностей.

Для стекол спінодальної області №1-3,8 характерна одночасна присутність груп  $[\text{BO}_3]^{3-}$  та  $[\text{BO}_4]^{4-}$ , і при співвідношенні  $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2=1$  (стекла № 5-7) має місце переважна наявність бору в потрійній координації. Для стекол цієї групи поява першої кристалічної фази -  $\text{Na}_x\text{TiO}_2$  фіксується вже при температурі 600-630°C, що свідчить про більш інтенсивну кристалізацію даних стекол при відносно низьких температурах (рис.1.а)

Результати петрографічного та політермічного аналізів (рис.6), а також РФА та електронної мікроскопії показали, що в покриттях на основі стекол № 4, 9, 13, в яких реалізується співвідношення  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}= 1; 0,4; 0,6$  можна одержати крупнодисперсну текстуру. Це пов'язано з превалюючою інтенсивною кристалізацією вільметиту з розміром зерен 90-120мкм у кількості 15-20% та ортотитанату цинку з розміром зерен 1-4 мкм у кількості 5%. При забезпеченні в стеклах співвідношення  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}= 1; 1,33$  (стекла 3, 7, 8) простежується превалююча кристалізація у покриттях рутилу з більш рівномірним розподілом кристалічної фази у кількості 15-20% та розміром зерен 30-60 мкм, що сприяє формуванню дрібнодисперсної шовковистої текстури.

Подальші дослідження передбачали вибір з усіх означених стекол саме того складу, покриття на основі якого в найбільшій мірі відповідало б комплексу вимог до їх фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей. Встановлено, що необхідним значенням блиску від 9 до 12 % характеризуються всі одержані матові покриття. Однак відповідно з вимогами до захисно-декоративних покриттів для сталевих архітектурно-будівельних деталей комплекс їх фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями, окрім зазначених оптичних характеристик включає також мікротвердість, хімічну стійкість та температуру випалу в певних межах (табл.1). Цим вимогам в найбільшій мірі відповідало покриття МП-8 на основі дослідного скла №8, яке до того ж характеризувалося найменшою температурою випалу (830 °C) – табл.1.

Рис.6. Кристалізаційна здатність експериментальних стекол

**Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості матових покриттів**

Властивість	Промислове (ЛМЗ)	Розроблені покриття					
		МП 3	МП 4	МП 7	МП 8	МП 9	МП13
Блиск, %	11	12	12	12	11	9	10
Шорсткість поверхні, $h_{\max}$	2,21	2,45	2,6	2,4	2,35	2,8	3,21
$\Delta h - (h_{\max} - h_{\min})$	0,54	0,67	0,75	0,6	0,48	0,9	1,19
Мікротвердість, МПа	3800	4150	4300	4100	4250	4350	4750
Хімічна стійкість, клас	A	A	A	A	A	A	A
Температура випалу, °C	870	830	840	840	830	850	850

У шостому розділі наведено техніко-економічні результати дослідно-промислових випробувань розроблених за однофритним та двофритним способами покриттів: МП-8 на сталевих деталях архітектурно-будівельного призначення та К-1 на господарчому посуді у порівнянні з промисловим матовим покриттям Лисьвенського металургійного заводу (ЛМЗ) (Росія), яке одержують за двофритним способом з фосфатної та силікатної фрит. Випробування проведені на АТЗТ ТД “Емальзавод” м.Харків та на ТПК “Прімекс”, м. Запоріжжя.

Встановлено, що властивості покриттів МП-8 та К-1 та промислового покриття ЛМЗ практично ідентичні, окрім температури випалу, яка для розроблених покриттів є меншою на 30-40°C.

Використання розроблених покриттів МП-8 та К-1 при виробництві архітектурно-будівельних деталей, пателень, класних дошок дозволить забезпечити в порівнянні з покриттям ЛМЗ зниження собівартості  $1\text{ м}^2$  виробів за рахунок зниження вартості фрити відповідно на 13 грн/1кг і 4,5 грн/1кг та витрат електроенергії на 0,7 кВт/м<sup>2</sup>. Очікуваний економічний ефект від впровадження МП-8 та К-1 складає відповідно 1,788 та 0,88 грн/м<sup>2</sup>.

Таблиця 2.

**Техніко-економічні показники промислового та розроблених матових покриттів**

Властивість	Промислове покриття ЛМЗ	Розроблене матове покриття МП-8	Розроблене матове покриття К-1
Температура випалу, °C	870	830	840
Товщина після випалу, мкм	200-300	200-300	200-300
Коефіцієнт блиску, %	11	11	17
Хімічна стійкість за ДСТУ 3276, клас	A	A	A
Собівартість 1 т фрити, грн.	6700	5400	6250
Собівартість виробу, грн./м <sup>2</sup>	4,752	3,324	4,20

У додатках наведено акти промислових випробувань, та довідка про впровадження дисертаційної роботи в практику навчально-виховного процесу НТУ “ХПІ”.

## ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота присвячена рішення науково-практичної задачі розробки склокристалічних матових покриттів в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  для виробів з маловуглецевих сталей, що дає змогу одержати нові склокристалічних покриття з регульованими оптико-механічними властивостями. Основні висновки:

1. Розроблено наукові основи синтезу склокристалічних матових покриттів в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  для тонколистової маловуглецевої сталі, які полягають у регулюванні процесів фазоутворення завдяки ліквідації та кристалізації сполук титану та цинку в стеклах цієї системи та покриттях на їх основі шляхом варіювання співвідношення модифікатору –  $\text{Na}_2\text{O}$  та склоутворювачів  $\text{SiO}_2$  й  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Досліджено склади зазначених покриттів та запропоновано технологічні параметри новітньої ресурсо- і енергозберігаючої технології за однофритним та двофритним способами. Дослідно-промислове випробування результатів дослідження показало економічну ефективність використання розробленого склокристалічного матового покриття при емальованні виробів побутового й архітектурно-будівельного призначення.

2. На основі відомостей про способи одержання матових склопокриттів на кераміці і металах та за результатами досліджень оптичних характеристик й поверхневої текстури експериментальних матових покриттів для досягнення їх блиску не більше за 19% та висоти нерівностей поверхні не більше за 2,4 мкм з відомих різноманітних способів як найбільш раціональними було обрано направлену кристалізацію однофритних склоемалей та ліквідацію з послідуною кристалізацією двофритної композиції.

3. Науково та експериментально обґрунтовано вибір склоутворюючої системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  для розробки складу вихідної скломатриці. З урахуванням сформульованих вимог до властивостей склокристалічних матових покриттів, що розробляються в цій системі, обрано область склоутворення і встановлено можливість синтезу стекел як основи зазначених покриттів у системі  $\text{TiO}_2+\Sigma-\text{B}_2\text{O}_3+\Sigma-\text{ZnO}+\Sigma$ , де  $\Sigma=40 \text{ SiO}_2+ 15 \text{ Na}_2\text{O}$ .

4. Виявлено залежність кристалізаційної здатності модельних стекел в умовах випалу покриттів з них від їх термічної передісторії та встановлено механізм одержання покриттів з різним ступенем блиску шляхом направленої кристалізації.

5. За даними ДТА встановлено позитивний вплив попередньої термообробки стекел в інтервалі склування на інтенсифікацію процесів кристалізації, результатом якої було зниження на  $50^\circ$  температури формування матових склокристалічних покриттів на сталевих виробках.

6. На основі дослідження особливостей фазового розподілу в стеклах системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  з використанням електронної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії та методу розсіювання рентгенівських променів під малими кутами встановлено, що ліквіація як проміжний етап кристалізації не є обов'язковою умовою її протікання в зазначених стеклах. Однак спінодальна ліквіація з наступною кристалізацією є більш вигідною з енергетичної точки зору, аніж стабільна кристалізація, і при  $\sum \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 > 50$  мол.% та при співвідношенні  $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2 \leq 1$  забезпечує необхідний блиск матових покриттів (11-12 %) та висоту нерівностей поверхні в межах від 3,21 до 2,35 мкм і як результат - їх рівномірну шовковисту текстуру.

7. Встановлено, що для досягнення матовості покриттів, яка забезпечується кристалізацією стекол заданого фазового складу, і реалізації високих експлуатаційних властивостей необхідною умовою є стехіометричне співвідношення в стеклах  $\text{TiO}_2$  до  $\text{ZnO}$  для утворення  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , а також  $\text{TiO}_2$  (рутил) та  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ . Результати петрографічного, рентенофазового та градієнтно-термічного аналізів показали, що в покриттях на основі стекол, у яких реалізується співвідношення  $\text{TiO}_2/\text{ZnO} = 1; 0,4; 0,6$ , можна одержати стекла з висотою нерівностей поверхні 2,4 мкм і блиском 9-10 %, що пов'язано з інтенсивною кристалізацією переважно віллеміту у кількості 15-20 % з розміром кристалів 90-120 мкм. При забезпеченні в стеклах співвідношення  $\text{TiO}_2/\text{ZnO} = 1; 1,33$  має місце кристалізація переважно рутилу з рівномірним розподілом кристалічної фази у кількості 15-20 % з розміром кристалів 30-60 мкм, що сприяє формуванню дрібнодисперсної шовковистої текстури покриттів з блиском 11-12 %.

8. На підставі проведених досліджень був оптимізований склад скломатриці для одержання за однофритним способом склокристалічного матового покриття за оптичними характеристиками одержаного покриття (мас.%):  $\text{SiO}_2 - 40,0$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3 - 10,0$ ;  $\text{Na}_2\text{O} - 15,0$ ;  $\text{ZnO} - 20,0$ ;  $\text{TiO}_2 - 15,0$  з високими техніко-експлуатаційними показниками: мікротвердість 4250 МПа, хімічна стійкість клас А та декоративними властивостями: блиск 11 %, шорсткість 2,35 мкм при температурі випалу 830 °C впродовж лише 2-3 хвилин.

9. В умовах АТЗТ ТД "Емальзавод" (м.Харків) та ТПК "Прімекс" (м.Запоріжжя) були проведені дослідно-промислові випробування матових покриттів МП-8 та К-1, розроблених відповідно за одно- та двофритним способами. Ці випробування показали, що застосування розроблених фрит для захисту виробів побутового та архітектурно-будівельного призначення дозволило одержати економічний ефект відповідно 1,788 та 0,88 грн. на  $1\text{ м}^2$  покриття. Отримані результати створюють передумови для застосування розроблених покриттів на емальовальних підприємствах України і країн СНД, що випускають аналогічну продукцію.

10. Результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес при підготовці фахівців і магістрів за фахом 091606 "Хімічна технологія тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів".

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Брагіна Л.Л., Саввова О.В., Шалигіна О.О., Городнічева І.В. Особливості синтезу емалевих покриттів з регульованим світловідбиттям // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2001. - №19. – С.19-22.

Здобувачем встановлено особливості синтезу емалевих покриттів з регульованим світловідбиттям.

2. Саввова О.В., Брагіна Л.Л. Вплив ступеня і характеру кристалізації силікатних покриттів на їх оптичні характеристики // Сборник трудов ОАО “УкрНИИогнеупоров им.А.С.Бережного”. – Харьков:Каравела, 2001. - №101. – С.169-174.

Здобувачем досліджено взаємозв’язок між характером кристалічної фази після варіння і випалу та оптичними характеристиками одержаних покриттів

3. Саввова О.В. Наукові основи синтезу склопокриття з дифузним світловідбиттям // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2002. – Вып.6. – Том 2. – С.

4. Саввова О.В., Брагіна Л.Л., Соболев Н.П., Бураков Р.Н. Система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  як основа закристалізованих матових покриттів // Сборник трудов ОАО “УкрНИИогнеупоров им.А.С.Бережного”. – Харьков:Каравела, 2002. - №102. – С.126-129.

Здобувачем досліджено систему  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  та встановлено процеси формування покриття, які відбуваються в даній системі у результаті кристалізації

5. Саввова О.В., Брагіна Л.Л. Фазоутворення при випалі склокристалічних матових покриттів // Сборник трудов ОАО “УкрНИИогнеупоров им.А.С.Бережного”. – Харьков:Каравела, 2003. - №103. – С.146-150.

Здобувачем встановлено вплив процесів фазоутворення на характер поверхні матових склопокриттів.

6. Саввова О.В., Брагіна Л.Л., Резнікова В.В., Шалигіна О.В., Соболев Н.П. Вплив попередньої термообробки стекол системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  на їх кристалізаційну здатність // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2004. - №15. – С.69-74.

Здобувачем визначено вплив попередньої термообробки стекол на характер кристалізації матових склопокриттів.

7. Саввова О.В. Вплив кристалізації на характер поверхні матових покриттів // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2004. - №34. – С.46-49.

8. Саввова О.В., Брагіна Л.Л. Роль ліквідації в процесі кристалізації титанвміщуючих захисних покриттів // Сборник трудов ОАО “УкрНИИОгнеупоров им.А.С.Бережного”. – Харьков: Каравела, 2004. - №104. – С.148-154.

Здобувачем досліджено теоретичні основи стадій процесу фазового розділення в умовах метастабільної ліквідації. За результатами електронної мікроскопії визначено концентраційні області в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  з різним механізмом розшарування.

9. Шалыгина О.В., Брагина Л.Л., Резникова В.В., Саввова О.В. Легкоплавкие грунтовые стеклоэмали для электростатического нанесения на сталь // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УДХТУ – 2004 г. – № 5. - С. 48-51.

Здобувачем визначено значення топкісних і фізико-хімічних властивостей емалевих фрит та співвідношення цих характеристик при сумісному випалі ґрунтового та покривного емалевих шарів.

10. Деклараційний патент 52075 А Україна, МКІ<sup>6</sup> C03C8/20 Матове емалеве покриття/ Л.Л.Брагіна, О.В.Саввова, О.В.Шалигіна, Н.П.Соболь, І.В.Городнічева (Україна). - №2002021044; Заявлено 08.02.2002; Видано 16.12.2002. Бюл.№12. – 3с.

Здобувачем проведено оцінку можливості використання матових покриттів при емалюванні архітектурно-будівельних деталей.

11. Саввова О.В., Бурлаков Р.Н. Особенности кристаллизации в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  // Сборник тезисов докладов международной научно-технической конференции “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”. – Харьков: Каравелла. – 2002. –61 с.

Здобувачем встановлено особливості кристалізації в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ .

12. Саввова О.В., Брагіна Л.Л., Соболь Н.П., Калінін Є.В. Вплив цинку на кристалізацію титанвміщуючих сполук в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  // Сборник тезисов докладов международной научно-технической конференции “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”. – Харьков: Каравелла. – 2003. – 44 с.

Здобувачем досліджено характер впливу цинку на кристалізацію титанвміщуючих сполук.

13. Брагіна Л.Л., Саввова О.В. Роль координационного состояния  $\text{Ti}^{4+}$  в образовании матовых стеклопокрытий // Весник БГТУ имени В.Г.Шухова. – Белгород. – 2003. - №5. – Ч.2. – С.48-51.



Здобувачем досліджено вплив координаційного стану  $Ti^{4+}$  на характер процесу кристалізації титанатних стекол.

14. Саввова О.В., Брагіна Л.Л. Принципи синтезу матових склоемалевих покриттів // Збірник тез доповідей науково-технічної конференції “Перспективні напрямки розвитку науки і технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів”. – Дніпропетровськ. - 2003. – 64с.

Здобувачем розглянуто основні принципи синтезу матових склоемалевих покриттів.

15. Брагіна Л.Л., Саввова О.В., Соболев Н.П. Формування склокристалічних матових покриттів по сталі // Сборник докладов 4-й Международной конференции “Оборудование и технологи термической обработки металлов и сплавов”. – Харьков: ИПЦ “Контраст”. – 2003. – Ч.2. – С.216-219.

Здобувачем встановлено характер формування склокристалічних матових покриттів по сталі.

16. Саввова О.В., Брагіна Л.Л., Соболев Н.П., Калінін Є.В. Фактори, які сприяють формуванню структури склокристалічних матеріалів // Сборник тезисов докладов международной научно-технической конференции “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”. – Харьков: Каравелла. – 2004. – 76 с.

Здобувачем з'ясовано роль факторів в процесі формуванню структури склокристалічних матеріалів.

17. L. Bragina, G. Voronov, O. Savova, N. Sobol Ground enamels based on technogenius raw material basis and matte enamels for architectural-building purposes // Innovative trends in enamelling technology. – Ostrava: VSB – Technical University of Ostrava, 2004. – P. 20-25.

Здобувачем розглянуто особливості синтезу матових емалевих покриттів для виробів архітектурно-будівельного призначення.

## АНОТАЦІЇ

**Саввова О.В. – Склокристалічні матові покриття в системі  $Na_2O - B_2O_3 - ZnO - TiO_2 - SiO_2$  для виробів з маловуглецевих сталей. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11–технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2005.

Дисертація присвячена розробці наукових основ синтезу склокристалічних матових покриттів для захисту виробів з тонколистової сталі. За комплексною оцінкою способів одержання матових покриттів з використанням сучасних методів досліджень було встановлено перспективність застосування двофритного способу шляхом змішування двох несуміс-

них фрит та однофритного способу шляхом направленої кристалізації. Встановлені загальні закономірності та особливості фазових перетворень в стеклах системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ , що дає можливість керувати процесом кристалізації та проектувати склокристалічні матові покриття з заданими фізико-хімічними та технологічними властивостями. Розроблено склади зазначених покриттів та запропоновано технологічні параметри новітньої ресурсо- і енергозберігаючої технології за однофритним та двофритним способами. Отримані нові склокристалічні матові покриття з високими техніко-експлуатаційними (температура випалу  $830-850\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж лише 2-3 хвилин) та декоративними властивостями (блиск 9-12% , шорсткість 3,21-2,35 мкм). Дослідно-промислові випробування склокристалічних матових покриттів оптимальних складів показало можливість їх ефективного використання при емалюванні виробів побутового й архітектурно-будівельного призначення.

Ключові слова: матові покриття, титанвміщуючі стекла, знепрозорення, кристалізація, ліквіація, блиск.

**Саввова О.В. – Стеклокристаллические матовые покрытия в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  для изделий из малоуглеродистых сталей. – Рукопись.**

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”. Харьков, 2005.

Диссертация посвящена разработке научных основ синтеза стеклокристаллических матовых покрытий для защиты изделий из тонколистовой стали, которая заключается в регулировании процессов фазообразования путем управления ликвацией и кристаллизацией соединений титана и цинка в стеклах данной системы и покрытиях на их основе за счет варьирования соотношения модификатора –  $\text{Na}_2\text{O}$  и стеклообразователей –  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , а также температурно-временных параметров обжига покрытий. По комплексной оценке способов получения матовых покрытий с использованием современных методов исследования было установлено перспективность получения матовых покрытий за однофриттным способом путем направленной кристаллизации и двухфриттным способом путем смешения двух несовместимых фритт.

Разработаны составы матовых покрытий на основе стекол в псевдотройной системе  $\text{TiO}_2 + \Sigma - \text{B}_2\text{O}_3 + \Sigma - \text{ZnO} + \Sigma$ , где  $\Sigma = 40 \text{ SiO}_2 + 15 \text{ Na}_2\text{O}$ , выбрана область стеклообразования и предложены технологические параметры новой ресурсо- и энергосберегающей технологии по однофриттному и двухфриттному способу. Выявлена зависимость кристаллизационной способности модельных стекол в условиях обжига покрытий из них от их термической предистории и установлен механизм получения покрытий с различной степенью блеска в усло-

виях направленной кристаллизации. Установлены общие закономерности и особенности фазовых превращений в стеклах системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ , которые позволяют руководить процессом кристаллизации и проектировать стеклокристаллические матовые покрытия с заданными физико-химическими и технологическими свойствами. Установлено, что для достижения матовости покрытий, которая обеспечивается кристаллизацией стекол определенного фазового состава, и реализации высоких эксплуатационных характеристик необходимо придерживаться в стеклах стехиометрического соотношения фазообразующих оксидов. Оптимизирован состав стекломатрицы для получения по однофриттному способу путем направленной кристаллизации стеклокристаллического матового покрытия с высокими технико-эксплуатационными и декоративными свойствами (блеск 11%, шероховатость 2,35 мкм).

Опытно-промышленные испытания результатов исследования показало экономическую эффективность использования разработанного стеклокристаллического матового покрытия при эмалировании изделий бытового и архитектурно-строительного назначения.

Ключевые слова: матовые покрытия, титансодержащие стекла, глушение, кристаллизация, ликвация, блеск.

**Savvova O.V. – Glass-cristall matte coatings in system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  for low carbon steel products. - Manuscript.**

Thesis for scientific degree of Technical sciences Candidate of the speciality 05.17.11–technology of refractory non-metal materials. - National Technical University "Kharkov Polytechnical Institute", Kharkov, 2005.

The dissertation is devoted to development of scientific bases of synthesis glass-cristall matte coatings for sheet steel products enamelling. From a complex rating of expedients of matte coatings reception with use of modern examinations methods seted perspectivity of application an expedient of matte coatings reception by one-frit an expedient by interfusing two incompatible frits and two-frit expedient by a directional crystallization. Set blanket legitimacies and features of phase changes in glasses of system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ , which allow to supervise over process of a crystallization and projection glass-cristall matte coatings with given by physicochemical and processing behavior. The compositions of the specified coatings designed and the technological parameters by newest resource- and energy saving technology by one-frit and two-frit expedients are offered. Obtained new glass-cristall matte coatings with high technical-operational (firing temperature 830–850 °C with during only 2-3 minutes) and decorative properties (brilliance 9–12 %, roughy 3,21-2,35 μm). Trials of glass-cristall matte coatings an optimum composition the

opportunity of its effective utilization has shown at enamelling of household and architectural-building purpose products.

Key words: matte coatings, titan containing glass, opacity, crystallization, liquation, brilliance.

Відповідальний за випуск к.т.н. , проф. Пітак Я.М.

Підп. до друку 29.04.2005 р. Формат видання 60x90/16  
Папір офсетний. Друк – ризографічний. Ум.-друк. арк. 0,9  
Гарнітура times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. №

Надруковано у СПДФЛ Ізрайлев Є. М.  
Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.03.2001 р.  
61024, м. Харків, вул. Гуданова, 4/10