

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

**Шалигіна Оксана Володимирівна**

УДК 666.2

**ГРУНТОВІ ФРИТИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОСТАТИЧНОГО ЕМАЛЮВАННЯ  
ПОБУТОВОЇ ТЕХНІКИ З МАЛОВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ**

Спеціальність 05.17.11 - технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2006

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  
**Ситник Римма Дмитрівна,**  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”,  
професор кафедри органічної хімії,  
біохімії та мікробіології

кандидат технічних наук, доцент  
**Литовченко Сергій Володимирович,**  
Харківський національний університет  
ім. В.Н. Каразіна, м. Харків, доцент кафедри  
матеріалів реакторобудування

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

Захист відбудеться “5” жовтня 2006 р. о 15 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 “29” серпня 2006 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Сахненко М.Д.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Однією з найважливіших умов розвитку економіки України є підвищення якості та конкурентоспроможності промислових виробів шляхом впровадження нових матеріалів та передових енерго- і ресурсозберігаючих технологій. В емальовальній галузі це технології, які передбачають нанесення покриттів в електричному полі. Вони широко використовуються в світі при виробництві побутової техніки, санітарно-технічного обладнання, архітектурно-будівельних деталей, нагрівальної апаратури.

Найбільш перспективною технологією виробництва таких виробів із тонколистової сталі, а саме деталей електро- та газових плит, є електростатичне порошкове емальювання з одноразовим випалом ґрунтового та покривного шарів - PUESTA 2C/1F. Переваги цієї технології полягають у можливості одержання високоякісних емалевих покриттів при повній автоматизації виробничих процесів, значному зниженні енерговитрат за рахунок виключення операції сушки, практично цілковитій безвідходності виробництва, високій економічності та екологічності. Реалізація цієї технології за кордоном здійснюється лише за умови використання спеціально розроблених марок сталей, які відрізняються від звичайних емальовальних маловуглецевих сталей наявністю в своєму складі мікролегуючих добавок, вмістом вуглецю не більше 0,02 % та високою якістю поверхні прокату.

Через відсутність в Україні виробництва таких сталей та велику кількість дефектів в покриттях при емальюванні за режимом 2C/1F виробів із звичайних маловуглецевих сталей на вітчизняних підприємствах, що випускають побутову техніку, технологія PUESTA використовувалась лише з окремим випалом ґрунтового та покривного шарів (2C/2F) та готових імпортних емалевих порошоків.

Необхідність реалізації в Україні енерго- та ресурсозберігаючої технології PUESTA 2C/1F і відмови від імпорту вартісних емалевих порошоків обумовила постановку актуальної задачі – розробки наукових основ синтезу ґрунтових фрит на основі сировинної бази України для електростатичного порошкового емальювання вітчизняних маловуглецевих сталей з однократним випалом ґрунтового і покривного шарів та впровадження цієї технології у виробництво побутових плит.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Здобувач як виконавець проводила дослідження в рамках держбюджетних тем “Фізико-хімічні основи регульованого синтезу легкотопких стекел з високим питомим електроопором в системі  $R_2O-RO-B_2O_3-Al_2O_3-Si_2O$  та процесів формування багат шарових склоемалевих покриттів одноразового випалу” (№ Д.Р. 0100U001679) і “Фізико-хімічні основи синтезу оксидних стекел з регульованим газопроникненням для розробки хімічно стійких покриттів нового

покоління” (№ Д.Р. 0103U001531), відповідно до наукового напрямку 70 “Наукові основи хімічної технології створення нових неорганічних речовин та матеріалів, комплексної хіміко-технологічної переробки сировини України”, яка входила до плану фундаментальних НДР МОН України (наказ № 507 від 30.10.2000 р.), та в відповідності з госпдоговірними темами: № 51125 (2002-2003 р.) і № 51258 (2004 р.) з ВАТ “Головний спеціалізований конструкторсько-технологічний інститут” (ГСКТИ), м. Маріуполь.

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є розробка наукових основ синтезу легкотопких ґрунтових склофрит для одержання двошарових покриттів однократного випалу на маловуглецевих сталях вітчизняного виробництва за енерго- та ресурсозберігаючою технологією порошкового електростатичного емалювання. Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- провести аналіз дефектів в таких покриттях, встановити фактори, які відповідальні за їх появу, та розробити основні критерії синтезу легкотопкої ґрунтової фрити для нанесення на звичайні маловуглецеві сталі за технологією PUESTA 2C/1F;
- обрати вихідну склоутворюючу систему для синтезу скломатриці–основи легкотопких ґрунтових фрит з високим питомим електроопором і встановити оптимальне співвідношення лужних та лужноземельних оксидів для досягнення високого питомого електроопору легкотопких тонкодисперсних склопорошків за рахунок забезпечення прояву полілужного та полікатионного ефектів;
- виявити специфіку впливу вологості тонкодисперсних склоемалевих порошоків на характер зміни їх питомого електроопору з температурою та взаємоз’язок полілужного і полікатионного ефектів і вологостійкості легкотопких ґрунтових фрит;
- на основі вивчення склоутворення і дослідження фізико-хімічних та електричних властивостей модельних стекол з урахуванням встановлених критеріїв розробити склад скломатриці – основи легкотопких ґрунтових фрит з високим електроопором;
- синтезувати легкотопку вологостійку ґрунтову фриту з питомим електроопором не нижче  $c \geq 10^7$  Ом·м і мінімальним вмістом вартісних активаторів зчеплення для одержання міцнозакріпленого двошарового склоемалевого покриття з однократним випалом та встановити механізм взаємодії синтезованого ґрунту з маловуглецевими тонколистовими сталями вітчизняного виробництва;
- розробити технологічні параметри варки синтезованого ґрунту та одержання двошарових склоемалевих покриттів однократного випалу з використанням розробленої ґрунтової фрити, провести дослідно-промислові і промислові випробування з метою подальшого впровадження в серійне виробництво побутових електро- та газових плит.

*Об'єкт дослідження:* електростатичне нанесення тонкодисперсних склоемалевих порошоків на тонколистові маловуглецеві сталі.

*Предмет дослідження:* легкотопкі ґрунтові фрити для одержання двошарового склоемалевого покриття за технологією порошкового електростатичного емалювання з однократним випалом ґрунтового та покривного шарів на деталях побутової техніки із звичайних маловуглецевих сталей вітчизняного виробництва.

*Методи дослідження:* рентгенофазовий, диференційно-термічний, металографічний, енергодисперсійний мікроструктурний і електронно-мікроскопічний аналізи, визначення фізико-хімічних характеристик емалей та порошоків, експлуатаційних показників покриттів з використанням стандартних матеріалознавчих методик, а також математичне планування експерименту і розрахунок фізико-хімічних властивостей склофрит із використанням ЕОМ.

### **Наукова новизна отриманих результатів.**

Вперше в Україні розроблено основні критерії синтезу легкотопкої ґрунтовой фрити для технології електростатичного порошкового емалювання звичайних маловуглецевих сталей.

Науково обґрунтовані і експериментально встановлені закономірності впливу лужних та лужноземельних оксидів на електричні властивості тонкодисперсних порошоків легкотопких стекол системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

Розроблено принципи синтезу легкотопкої ґрунтовой фрити з високим електроопором на основі скломатриці псевдопотрійної системи  $\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-(\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$  за рахунок забезпечення прояву полілужного та полікатионного ефектів із встановленим співвідношенням лужних та лужноземельних оксидів.

Встановлено взаємозв'язок між вологостійкістю тонкодисперсних склоемалевих порошоків та проявом полілужного та полікатионного ефектів.

Розроблено склад комплексного активатора зчеплення, який містить мінімальну кількість вартісних оксидів  $\text{CoO}$  і  $\text{NiO}$  та забезпечує необхідну реактивність ґрунтового розплаву при температурі випалу  $800-820^\circ\text{C}$  за рахунок додаткового введення  $\text{MnO}_2$  і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Виявлено специфіку процесів та встановлено оптимальні умови формування системи маловуглецева сталь – легкотопке двошарове емалево покриття однократного випалу при температурі  $820^\circ\text{C}$  на основі розробленого ґрунту, який має в своєму складі комплексний активатор зчеплення, в комбінації з білою титановою емаллю.

Вперше розроблено та експериментально відпрацьовано технологічні параметри одержання двошарових покриттів однократного випалу на основі розробленого ґрунту та білої титанової емалі на деталях побутових плит із маловуглецевих тонколистових сталей.

Науково-технічна новизна розробки підтверджена деклараційним патентом України № 52074А “Ґрунтова емаль” 7 С03С8/08 від 16.12.2002р.

**Практичне значення отриманих результатів.** На підставі висунутих наукових положень вперше в Україні розроблено легкотопку грунтову фрити з високим питомим електроопором та комплексом топкісних і реологічних параметрів, які забезпечують одержання якісних міцнозчеплених двошарових склоемалевих покриттів на звичайних маловуглецевих сталях вітчизняного виробництва за енерго- та ресурсозберігаючою технологією PUESTA 2C/1F. Розроблені технічні умови виробництва легкотопкої грунтової фрити для технології порошкового електростатичного емалювання з однократним випалом грунтового та покривного шарів – ТУ У 27.1–576-2004.

Розроблена грунтова фрита пройшла дослідно-промислові та промислові випробування на ВАТ “Азовмаш” (м.Маріуполь) і впроваджена в серійне виробництво побутових газових та електроплит, деталі яких виготовляються з тонколистових маловуглецевих сталей 08кп і 08пс. Це забезпечило вперше в Україні перехід від енергоємної технології 2 шари / 2 випали до енергоресурсозберігаючої технології 2 шари/1випал та відмову від імпорту порошоків грунтових емалей. Одержаний економічний ефект від впровадження розробленої грунтової фрити для емалювання деталей побутових плит за технологією PUESTA 2C/1F тільки за рахунок зниження вартості матеріалу і зменшення витрат електроенергії склав 45800грн./10 тис. штук виробів. Отримані результати створили передумови для застосування зазначеного грунтового покриття на підприємствах України, які випускають побутову техніку із звичайних маловуглецевих сталей типу 08кп та 08пс за сучасною технологією електростатичного порошкового емалювання.

Результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ “ХПІ” при підготовці бакалаврів, спеціалістів 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: виявлення особливостей формування двошарових покриттів, одержаних за технологією PUESTA “2C/1F” на вітчизняних маловуглецевих сталях; розробка основних критеріїв синтезу легкотопкої грунтової фрити для нанесення на звичайні маловуглецеві сталі за вказаною технологією; встановлення параметрів варіння модельних стекол і експериментальних фрит та визначення комплексу їх технологічних та фізико-хімічних властивостей; проведення дослідно-промислових та промислових випробувань.

**Апробація результатів дисертації.** Загальні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на Міжнародних науково-технічних конференціях: “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности” (Харків, 2002-2005р.); “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (Харків, 2003-2005р.);

на Міжнародних конгресах “Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии” (Белгород, 2003р.); “Innovative trends in enamelling technology” (Острава, Чехія, 2004р.); “20.Internationale Email Kongres” (Стамбул, Туреччина, 2005); “Surface treatment in enamelling technology” (Острава, Чехія, 2005р.); на Науково-технічній конференції “Перспективні напрямки розвитку науки і технології тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів” (Дніпропетровськ, 2003р.); на Других наукових читаннях імені академіка НАНУ А.С.Бережного “Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов” (Харків, 2004р.).

**Публікації:** по темі дисертаційної роботи опубліковано 18 робіт, у тому числі 9 статей у наукових фахових виданнях, 8 тез доповідей і 1 патент України.

**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, 6 розділів, висновків та додатків. Повний обсяг дисертації складає 179 сторінок, з них 41 ілюстрація по тексту, 11 ілюстрації на 6 сторінках; 30 таблиць по тексту, 5 таблиць на 7 сторінках; 5 додатків на 11 сторінках; 180 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** проведено аналіз вітчизняної та зарубіжної науково-технічної і патентної літератури з питань сучасних технологій емалювання тонколистової маловуглецевої сталі. За даними аналізу зроблено висновок про актуальність досліджень в цій області та найбільшу ефективність і перспективність застосування сучасного способу електростатичного порошкового нанесення покриттів з однократним випалом ґрунтового та покривного шарів (PUESTA 2C/1F) для емалювання деталей побутової техніки.

Встановлено, що найбільш проблемним аспектом реалізації технології PUESTA 2C/1F є специфічні умови формування двошарового покриття при однократному випалі ґрунтового та покривного шарів емалі. Одержання якісного бездефектного покриття за вказаною технологією можливо лише при застосуванні спеціальних емалювальних сталей та емалей. Тому виробництво конкурентноздатної емалюваної продукції за технологією PUESTA 2C/1F за кордоном здійснюється з використанням спеціальних легкотопких склофрит та високоякісного тонколистового прокату із зневуглецьованих мікролегованих сталей. У зв'язку з відсутністю в Україні власних розробок і виробництва фрит з певним комплексом властивостей та спеціальних емалювальних сталей, на вітчизняних підприємствах, які застосовують електростатичне порошкове емалювання, реалізується більш ресурсо- та енергозатратна технологія

“2С/2F”. У зв’язку з цим необхідно та актуальною є розробка наукових основ синтезу легкотопких ґрунтових склофрит для емалювання деталей побутових газових та електроплит з вітчизняних маловуглецевих сталей із застосуванням однократного випалу ґрунтового і покривного шарів, нанесених електростатичним порошковим способом, що і обумовило мету даної роботи.

У **другому розділі** обґрунтовано необхідність створення наукових основ синтезу легкотопких ґрунтових фрит на основі сировинної бази України для емалювання деталей побутової техніки із звичайних маловуглецевих сталей за технологією PUESTA 2С/1F та впровадження цієї технології у виробництво газових і електроплит. Наведено обґрунтування вибору напрямку і методики досліджень.

За основу досліджень була обрана наступна гіпотеза. Досягнення високого питомого електроопору силікатних стекл при збереженні їх легкотопкості можливе при забезпеченні прояву полілужного ефекту за рахунок одночасної присутності декількох лужних катіонів і полікатіонного ефекту шляхом введення в склад стекл декількох лужноземельних катіонів. При цьому для легкотопких ґрунтових емалей необхідна підвищена інтенсивність взаємодії їх розплавів із сталевим субстратом в порівнянні з традиційними ґрунтами (температура випалу 870-890°С). Тому ґрунти з високими значеннями питомого електроопору у твердому стані ( $\epsilon_{v200} \geq 10^7$  Ом·м) повинні бути корозійно активними при температурах випалу покриттів 800-820°С.

Фазовий склад та структуру модельних стекл, ґрунтових фрит та емалевих шарів в системі метал–покриття визначали за допомогою рентгенофазового, металографічного, електронномікроскопічного аналізів та енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу. Вивчення процесів, які мають місце при нагріванні тонкодисперсних склоемалевих порошоків, здійснювали за допомогою ДТА на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей. ТКЛР фрит визначали на кварцевому дилатометрі ДКВ-5А за ДОСТ 10978-83; розтікання, інтервал топкості, крайовий кут змочування, хімічну стійкість фрит та міцність зчеплення покриттів зі сталлю визначали за ДОСТ 24405-80; розрахунок в’язкості емалевих розплавів проводили за методикою Декера, враховуючи поправки Л.Брагіної та В.Резнікової. Схильність сталей до утворенні газових дефектів визначали за ТУ 14-106-607-2000 на приладі НГ-1-2М.

Дослідження питомого об’ємного електроопору тонкодисперсних порошоків модельних стекл та експериментальних фрит проводили в режимі нагрів-охолодження в інтервалі температур 20–300–20°С та визначали на лабораторному стенді з двохелектродною схемою. Корозійну активність емалевих ґрунтів оцінювали втратами сталевих зразків при витримці в емалевих розплавах за методикою НТУ “ХПІ”.



Технологічні та експлуатаційні властивості емалевих порошків: гідрофобність, текучість, гранулометричний склад, адгезійну і заряджувальну здатність, – визначали за ДСТУ 3276-95.

У **третьому розділі** були встановлені причини утворення дефектів в покриттях, одержаних за технологією PUESTA 2C/1F із порошків основних європейських виробників емалей на вітчизняних емалювальних сталях. На основі обробки масиву експериментальних даних по якості двошарових емалевих покриттів на зразках із сталей 08кп и 08пс від 155 партій і плавок була проведена класифікація дефектів в них. Встановлені 2 основні групи дефектів: визвані газовою фазою і обумовлені несумісністю реологічних властивостей ґрунту й покривної емалі. Визначені фактори, які впливають на процес утворення дефектів: хімічний склад, мікроструктура, якість поверхні сталевого прокату, характеристика пічного середовища та оточуючої атмосфери, фізико-хімічні властивості, спосіб грануляції і нанесення емалей. Виявлено ступінь впливу кожного із встановлених факторів на якість двошарового покриття. Показано, що реально керованим фактором з усіх розглянутих є хімічний склад та властивості ґрунтової фрити в поєднанні з правильно підібраною покривною емаллю.

Встановлено роль топкісних характеристик, змочувальної здатності, поверхневого натягу, розтікання і в'язкості дослідних ґрунтових та покривних емалей в утворенні дефектів в покриттях.

На основі узагальнення результатів комплексних досліджень розроблені основні критерії синтезу ґрунтової фрити для електростатичного порошкового емалювання деталей побутових плит із сталей 08кп и 08пс за режимом 2C/1F (табл. 1).

Таблиця 1.

### Критерії синтезу ґрунтової фрити для технології PUESTA 2C/1F

№	Критерії синтезу	Ґрунт	Покривна
1	Температура випалу ґрунту - на 15-20°С нижче, ніж покривної емалі.	$t_{\text{вип.}}=800-810^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{вип.}}=820-830^{\circ}\text{C}$
2	Короткий інтервал топкості ґрунту. Повне розм'якшення ґрунту до початку або на початку переходу покривної емалі в розплав.	$t_{\text{п.покр.}} - t_{\text{п.гр.}} \geq 20^{\circ}\text{C};$ $t_{\text{к.покр.}} - t_{\text{к.гр.}} \geq 70^{\circ}\text{C};$	
3	Співвідношення змочувальної здатності ґрунту і покривної емалі – аналогічне співвідношенню топкісних характеристик.	При $I=20$ град. $t_{\text{змоч.покрив.}} - t_{\text{змоч.гр.}} \geq 60^{\circ}\text{C};$	
4	Різниця значень поверхневого натягу ґрунтового і покривного розплаву $>30$ мН/м.	$\gamma=250-280$ мН/м	$\gamma=220-250$ мН/м
5	В'язкість ґрунтової емалі в робочому інтервалі (805-830°С) – менше з покривної на $(2,5-4) \cdot 10^3$ Па·с. Розтікання ґрунту - більше, ніж у покривної емалі;	$\lg z_{\text{покр.}} - \lg z_{\text{гр.}} = 0,2-0,6$ (Па·с)	
		$\lg z_{\text{гр.}} = 3,0- 3,5$	$\lg z_{\text{покр.}} = 3,5- 3,8$
6	Високий власний питомий електроопір, Ом·м	$c_v 200 \geq 10^7$	$c_v 200 \geq 10^8$

7	ТКЛР ґрунту менше, ніж б покривної емалі, К <sup>-1</sup>	$\bar{b}=(90-105)\cdot 10^{-7}$	$\bar{b}=(95-115)\cdot 10^{-7}$
8	Теплопровідність більша, ніж у покривної, Вт/м·град	$\lambda = 0,90-0,95$	$\lambda = 0,80-0,90$

У **четвертому розділі** для теоретичної перевірки та практичного втілення зазначеної вище гіпотези з урахуванням розроблених критеріїв в псевдопотрійній системі R<sub>2</sub>O–RO–(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>) була виділена область для синтезу модельних стекол, обмежена вмістом компонентів (мол.%):  $\sum(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)=55-75$ ; R<sub>2</sub>O 10-30; RO 0-15 (рис.1).

Вивчена можливість синтезу в обраній системі легкотопких стекол з високим об'ємним електроопором за рахунок забезпечення полілужного та полікатионного ефектів.

Експериментально встановлено оптимальне співвідношення лужних оксидів (мол.%) 2Na<sub>2</sub>O:1K<sub>2</sub>O:1Li<sub>2</sub>O для досягнення високого питомого електроопору тонкодисперсних легкотопких склопорошків. Виявлено значне зростання електроопору при додатковому введенні лужноземельних оксидів BaO і CaO в еквімолярному співвідношенні  $c_{200} \geq 10^{7,5}$  Ом·м (рис.2). Досліджено взаємний вплив катіонів K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> на прояв полілужного ефекту, лужноземельних катіонів Ba<sup>2+</sup> і Ca<sup>2+</sup> на величину полікатионного ефекту і комплексну позитивну дію цих груп катіонів на загальне зростання електроопору модельних стекол обраної системи.

Із збереженням встановленого співвідношення цих компонентів синтезовано 14 складів модельних стекол в обмеженій області псевдопотрійної системи. Вивчено температурну залежність питомого електроопору  $c_v$  порошків модельних стекол в режимі нагрів-охолодження 20-300-20 °С (рис.3-для МС14.1 і МС8.3) та розрахунково-аналітичним шляхом, за допомогою

формули  $\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{E_{ж}}{2,303 \cdot R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$  одержано значення енергії активації електропровідності E<sub>ж</sub>

дослідних стекол (табл.2).

Таблиця 2.

**Значення енергії активації E<sub>ж</sub> електропровідності модельних стекол**

№ МС	E <sub>ж</sub> , кДж/моль·К	lgc <sub>200</sub>	Наявність ефекту
МС 14.1	20,9	5,4	Немає
МС 14.3	25,6	6,2	Полілужний
МС 8.3	36,2	7,5	Полілужний+Полікатионий

Встановлено залежність між значеннями  $c_v$  і E<sub>ж</sub> дослідних порошкоподібних стекол, яка дозволяє стверджувати про проявлення в них вказаних ефектів як результату ущільнення

структури стекел при введенні різнорозмірних лужних катіонів  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$  і, додатково, двувалентних катіонів  $Ba^{2+}$  і  $Ca^{2+}$ , що гальмують рух іонів-переносчиків струму.

На основі одержаної залежності  $lg\sigma=f(1/T)$  (рис.3) і даних ДТА виявлена специфіка впливу вологості тонкодисперсних склопорошків на характер зміни їх питомого електроопору з температурою, що обумовлено внеском їх поверхневої провідності. Встановлено, що вологостійкість тонкодисперсних порошків підвищується по мірі прояву полілужного і полікатіонного ефектів, що супроводжується підвищенням їх питомого електроопору  $\sigma_v$ . Це характеризується відповідним зміщенням в область низьких температур ендоефектів, обумовлених видаленням води. Встановлення такої залежності важливо для забезпечення безвідходності даної технології: висока вологостійкість тонкодисперсних порошків підвищує можливість їх багаторазового використання навіть при пошкодженні на них гідрофобних кремнійорганічних плівок. Згідно з критеріями синтезу, визначили властивості модельних стекел – табл.3.

Таблиця 3.

**Властивості модельних стекел згідно розроблених критеріїв синтезу**

№ МС	Властивість				№ МС	Властивість			
	$lg \sigma_{200}$ , Ом·м	$b \cdot 10^7$ , К <sup>-1</sup>	у, мН/м	л, Вт/м·град		$lg \sigma_{200}$ , Ом·м	$b \cdot 10^7$ , К <sup>-1</sup>	у, мН/м	л, Вт/м·град
МС 1	6,75	129,09	275,6	0,75	МС 8	7,5	112,65	230,3	0,84
МС 2	7,55	115,16	283,8	0,75	МС 9	6,55	126,3	266,5	0,8
МС 3	7,37	101,98	280,0	0,79	МС 10	6,25	124,92	242,4	0,91
МС 4	7,18	89,42	285,9	0,79	МС 11	6,85	108,52	252,5	0,91
МС 5	7,48	74,14	306,3	0,79	МС 12	8,47	90,56	264,2	0,9
МС 6	8,12	81,44	283,2	0,85	МС 13	5,6	101,24	243,6	0,97
МС 7	7,94	96,64	271,7	0,84	МС 14	6,19	118,07	235,8	0,97

Симплекс-методом за комплексом розроблених критеріїв здійснено вибір складу скломатриці–основи легкотопкої ґрунтової фрити для електростатичного порошкового емалювання – МС 12 (рис.4).

У **п'ятому розділі** наведено результати досліджень щодо синтезу легкотопкої ґрунтової фрити для технології PUESTA 2C/1F на основі розробленої скломатриці, які передбачали підвищення вологостійкості модельного скла МС 12, забезпечення високої міцності зчеплення з маловуглецевими сталями та одержання бездефектних двошарових покриттів.

В якості компоненту, який підвищує вологостійкість скла та не чинить негативного впливу на його питомий електроопір і температурний інтервал розм'якшення, був обраний диоксид титану. Встановлено, що введення  $TiO_2$  в кількості 8 мол.% (фрита Ф4) підвищує вологостійкість емалевої фрити в 4,3 рази (рис.5), що підтверджується також зменшенням площі низькотемпературних ендоефектів та забезпечує її рентгеноаморфність при температурі випалу покриття (800-820°C) - рис.6.

З метою підвищення реактивності емалевих розплавів при знижених температурах випалу 800-830°C за рахунок значного зниження в'язкості та підвищення розтікання було розроблено комплексний активатор зчеплення з мінімальним вмістом вартісних оксидів CoO і NiO та додатковим введенням MnO<sub>2</sub> і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – фрита Ф4.5.

Результати визначення корозійних втрат сталі 08кп свідчать про суттєве збільшення реакційної здатності емалевого розплаву з введенням в їх склад додатково оксидів MnO<sub>2</sub> і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Зв'язок між реактивністю ґрунтового розплаву і міцністю зчеплення покриттів підтверджується також характером рельєфу контактуючих поверхонь сталі 08кп з покриттями Ф4 - без активатора зчеплення і ґрунту Ф4.5 з комплексним активатором зчеплення (рис.7). З метою зниження температури варіння та випалу в склад ґрунтової фрити Ф4.5 вводили CaF<sub>2</sub>. Властивості синтезованого ґрунту Ф3F відповідають комплексу розроблених критеріїв. Встановлено, що застосування ґрунту Ф3F в комбінації з білими покривними емаллями виключає прояв таких дефектів, як динактивність, “риб’яча луска”, інших дефектів, обумовлених газовою фазою, та забезпечує високу міцність зчеплення двошарових покриттів однократного випалу з емальовальними сталями. Проведені порівняльні металографічні дослідження поперечного перетину композицій сталь-ґрунт-покров (рис.8) показали наявність розвиненої поверхні розділу метал-ґрунт Ф3F на відміну від згладженої межі сталь-ґрунт МРЕ 8121 (“Ferro”); чітку межу між шаром ґрунту Ф3F і покривною емаллю ЕК180102 як показник відсутності динактивності.

ґрунтовий шар Ф3F характеризується мікропоруватою структурою, що є передумовою вільного проходження основної газової фази і розміщення залишкової із мікронеоднорідностей поверхні сталюного прокату. Максимальний розмір газових включень в покривному шарі по ґрунту “Ferro” в 2-3 рази перевищує розмір пухирців в покрові по ґрунту Ф3F. Поверхневий шар покривної емалі на ґрунті Ф3F характеризується достатньою суцільністю і відсутністю проривів, що визначає високу якість покриття в цілому на відміну від комбінації емалей “Ferro” (Голандія).

У **шостому розділі** наведено результати дослідно-промислових варок розробленої ґрунтової фрити Ф3F на ВАТ “НМТЗ” з встановленням їх оптимального режиму. На виробництво фрити Ф3F розроблені ТУ У 27.1–576-2004.

При дослідно-промислових випробуваннях на автоматизованій лінії електростатичного порошкового емальювання деталей побутових плит в умовах ВАТ “Азовмаш” відпрацьовані технологічні параметри одержання двошарових покриттів однократного випалу на основі ґрунту Ф3F і покривної емалі ЕК180102 (“Mefrit”, Чехія). Визначені технологічні властивості порошоків ґрунтової фрити Ф3F і покривної емалі ЕК 180102 з гідрофобними оболонками (табл.4) та розроблена технологічна інструкція.

За результатами цих випробувань, які довели техніко-економічні переваги розробленої ґрунтової фрити в порівнянні з закордонними (табл.5), ВАТ “МЗТМ” ВАТ “Азовмаш” відмовився від імпорту порошоків фірми “Ferro” та перейшов на ресурсоенергозберігаючу технологію 2 шари/1 випал. Ґрунтову фрити Ф3F було впроваджено в серійне виробництво побутових плит на ВАТ “МЗТМ” ВАТ “Азовмаш” з економічним ефектом 174772 грн. при виробництві 38162 шт./рік.

Таблиця 4.

**Технологічні властивості емалевого порошоків ґрунтової фрити Ф3F – ТУ У 27.1-576-2004 і покривної емалі ЕК 180102 та параметри їх нанесення**

№	Властивість	Ф3F	ЕК 180102
1	Питомий електроопір, Ом·м	$1,5 \cdot 10^{12}$	$3,5 \cdot 10^{13}$
2	Адгезія до сталльної пластини, %	85	90
3	Текучість порошку, г/30сек	120	130
4	Температура випалу, °С	800-805	820-830
5	Напруга на пістолеті, кВ	60-70	80-90
6	Товщина емалевого шару, мкм	60-80	110-130

Таблиця 5.

**Техніко-економічні показники розробленого ґрунту Ф3F та ґрунтової емалі МРЕ 8121 фірми “FERRO” (Голандія)**

Показники	Ф3F	МРЕ 8121
Ціна за 1 кг (без НДВ), грн.	8,30	10,21
Вартість ґрунту на 1 вироб, грн.	3,65	4,49
РЕЖИМ ЕМАЛЮВАННЯ	2С/1F	2С/2F
Витрати електроенергії на 1 вироб, кВт/год	45,05	67,61
Вартість електроенергії на 1 вироб, грн.	7,48	11,22
Міцність зчеплення, %	96	78

У додатках наведено акти дослідно-промислових і промислових випробувань, акт промислового впровадження розробленої ґрунтової фрити Ф3F для порошкового електростатичного емалювання деталей побутових плит за режимом 2С/1F, деклараційний патент України № 52074А “Ґрунтова емаль” 7 С03С8/08 від 16.12.2002 р. та позитивне рішення № 5060/1 від 03.03.2006р. на видачу деклараційного патенту на корисну модель розробленої ґрунтової фрити Ф3F по заявці № 200401294.

**ВИСНОВКИ**

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливої і актуальної науково-практичної задачі: розробці наукових принципів синтезу легкотопкої ґрунтової фрити для електроста-

тичного порошкового емалювання деталей побутової техніки із маловуглецевих сталей вітчизняного виробництва. Основні висновки:

1. За результатами аналізу дефектів в двошарових емалевих покриттях, одержаних за режимом “2С/1F” із порошків основних європейських виробників емалей на вітчизняних маловуглецевих сталях, встановлені фактори, які обумовлюють їх появу: хімічний склад, структура і якість сталевого прокату та співвідношення фізико-хімічних та технологічних властивостей ґрунтового та покривного емалевих шарів. Розроблені основні критерії синтезу легкотопкої ґрунтової фрити для нанесення на маловуглецеві сталі за технологією PUESTA 2С/1F, які передбачають забезпечення певних значень реологічних, електричних та теплофізичних характеристик ґрунтової та покривної емалевих фрит.
2. З метою отримання скломатриці–основи легкотопких ґрунтових фрит з високим питомим електроопором обрано вихідну багатокомпонентну склоутворюючу систему  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Експериментально встановлене оптимальне співвідношення лужних оксидів для досягнення високого питомого електроопору тонкодисперсних легкотопких склопорошків шляхом забезпечення прояву полілужного ефекту в легкотопких стеклах, мол. %:  $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{K}_2\text{O}:1\text{Li}_2\text{O}$ . Виявлене зростання електроопору модельних стекол до  $\epsilon_{200} \geq 10^7$  Ом·м при додатковому введенні лужноземельних оксидів BaO і CaO в еквімолярній кількості. Встановлено комплексну сумарну дію полілужного та полікатионного ефектів на підвищення питомого електроопору в легкотопких стеклах -  $\epsilon_{200} \geq 10^8$  Ом·м.
3. Виявлене значне підвищення вологостійкості тонкодисперсних легкотопких склопорошків з 0,3 до 0,07 % (за втратами маси) за рахунок введення лужних і лужноземельних оксидів у встановленому співвідношенні мол. %:  $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{K}_2\text{O}:1\text{Li}_2\text{O} + 1\text{BaO}:1\text{CaO}$ , а також 8 мол. %  $\text{TiO}_2$ .
4. На основі результатів дослідження фізико-хімічних та електричних властивостей модельних стекол розроблено склад скломатриці–основи легкотопких ґрунтових фрит з високим електроопором, мол. %:  $\text{Na}_2\text{O}-10; \text{K}_2\text{O}-5; \text{Li}_2\text{O}-5; \text{BaO}-2,5; \text{CaO}-2,5; \text{B}_2\text{O}_3-15; \text{SiO}_2-60$ .
5. Синтезовано легкотопку вологостійку ґрунтову фриту Ф3F з питомим електроопором при  $\epsilon_{200} = 1,5 \cdot 10^8$  Ом·м та температурою випалу  $800^\circ\text{C}$ , що має в складі розроблений комплексний активатор зчеплення  $\text{CoO}-0,5; \text{NiO}-1,0; \text{MnO}_2-1,5; \text{Fe}_2\text{O}_3-3,5$ .
6. Встановлено механізм зчеплення синтезованого ґрунту Ф3F з маловуглецевими сталями 08кп та 08пс, який полягає в утворенні розвиненої межі сталь-покриття в результаті дії корозійноактивного склорозплаву на сталеву поверхню в процесі випалу двошарового покриття при  $800-820^\circ\text{C}$  з наступним закріпленням охолодженого емалевого шару в мікронеоднорідностях, що утворилися.
7. Вперше розроблені наукові принципи синтезу ґрунтової фрити для електростатичного порошкового емалювання маловуглецевих сталей, які полягають в одночасному забезпеченні її високого питомого електроопору та легкотопкості за рахунок полілужного і по-

лікатіонного ефектів, а також в формуванні певної макроструктури ґрунтового шару шляхом регулювання фізико-хімічних властивостей розплаву, що дозволяє нівелювати негативний вплив дефектів сталевих прокату при одержанні двошарового покриття однократного випалу.

8. За результатами дослідно-промислових варок, проведених на ВАТ “НМТЗ” (м.Новомосковськ), розроблено технологічні параметри одержання синтезованого легко-топкого ґрунту Ф3F (t варки 1200-1210°C) та ТУ У 27.1-576-2004 на його виробництво. На основі дослідно-промислових і промислових випробувань на автоматизованій лінії електростатичного порошкового емалювання деталей побутових плит в умовах ВАТ “МЗТМ” (ВАТ “Азовмаш”), визначені експлуатаційні властивості емалевих порошоків, відпрацьовані технологічні параметри одержання двошарових покриттів однократного випалу при температурі 820°C з розробленого ґрунту Ф3F та покривної емалі ЕК180102.
9. За результатами цих випробувань та комплексом одержаних техніко-економічних переваг в порівнянні з закордонними емалюваннями розроблена ґрунтова фрита Ф3F була впроваджена в серійне виробництво побутових плит з переходом ВАТ “Азовмаш” на ресурсоенергозберігаючу технологію 2 шари/1 випал та відмовою від імпорту порошоків фірми “Ferro” (Голандія). Економічний ефект від впровадження на ВАТ “МЗТМ” ВАТ “Азовмаш” ґрунтової емалі Ф3F склав 174772 грн. при обсязі виробництва 38162 шт./рік.
10. Результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес при підготовці бакалаврів, спеціалістів і магістрів за фахом 091606 “Хімічна технологія тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів”.

### **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Брагіна Л.Л., Шалыгіна О.В., Резнікова В.В. Классификация факторов, обуславливающих образование водородных дефектов в эмалевых покрытиях // Зб. наук. праць ВАТ “УкрНДІ вогнетривів”. – Харків: Каравела. – 2003. – № 3. – С. 151–157.

Здобувачем проведено аналіз одержаних даних щодо утворення дефектів в двошарових емалевих покриттях однократного випалу із порошоків європейських виробників емалей на звичайних маловуглецевих сталях вітчизняного виробництва та здійснена їх класифікація на групи.

2. Шалыгіна О.В., Брагіна Л.Л., Резнікова В.В., Соболев Н.П. Влияние состава и свойств малоуглеродистых сталей на их склонность к образованию водородных дефектов в эмалевых покрытиях // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ” – 2003. – № 15. – С.57–65.

Здобувачем досліджено вплив складу, властивостей, мікроструктури та якості поверхні прокату сталей 08кп і 08пс на їх схильність до утворення газових дефектів в емалевих покриттях.

3. *Соболь Н.П., Шалыгина О.В., Иващенко М.Ю.* Подготовка поверхности металла при безгрунтовом эмалировании // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ” – № 32.– 2004. – С.92–95.

Здобувачем проведено аналіз методів підготовки поверхні металу перед емальованням.

4. Специфика процессов формирования стеклоэмалевых покрытий и газовой выделения при режимах “2 слоя / 1 обжиг” и “2 слоя / 2 обжига” / *О.В. Шалыгина, Л.Л. Брагина, В.В. Резникова, И.В. Бердник, В.И. Худяков* // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ” – №33. – 2004. – С. 108–113.

Здобувачем встановлено специфіку процесів формування склоемалевих покриттів, одержаних за режимами “2 шари / 1 випал” і “2 шари / 2 випали”, та газовиділення при варінні і випалі.

5. *Шалыгина О.В., Брагина Л.Л., Резникова В.В.* Влияние режимов варки стеклофритт для электростатического эмалирования на их вязкость // Зб. наук. праць ВАТ “УкрНДІ вогнетривів”.– Харків: Каравела. – 2004. - № 104. – С.141–147.

Здобувачем виявлено вплив режимів варки склофрит для технології PUESTA в промислових газових печах, які обертаються, на їх розтікання та в’язкість.

6. *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 встановлено особливості фізико-хімічних і технологічних властивостей ґрунтових склоемалей для електростатичного нанесення на маловуглецеві сталі.

7. *Шалыгина О.В.* Влияние поликатионного эффекта в стеклах системы  $RO-R_2O-V_2O_3-SiO_2$  на их адгезию к стальной поверхности // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ” – № 14.–2005.–С.115–121.

8. *Брагина Л.Л., Покроева Я.А., Шалыгина О.В., Иващенко М.Ю.* Расчет вязкости расплавов безгрунтовых эмалевых покрытий в системе  $R_2O - RO - V_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$  // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ” – № 26. – 2005. – С. 7–10.

Здобувачем проведено розрахунки в’язкості емалевих розплавів за методикою Декера, враховуючи поправки Л. Брагіної та В. Резнікової.

9. *Брагина Л.Л., Шалыгина О.В., Покроева Я.А.* Физико-химические основы синтеза эмалей для электростатического эмалирования тонколистовой стали // Зб. наук. праць ВАТ “УкрНДІ вогнетривів”.– Харків: Каравела. – 2005.– № 105.– С.162–169.



Здобувачем обґрунтовані фізико-хімічні основи синтезу емалевих фрит для електростатичного порошкового емалювання тонколистової сталі, виявлено специфіку нанесення і адгезії тонкодисперсних часток емалі в полі високої напруги.

10. Пат. 52074А Україна, 7С03С8/02. Грунтова емаль: МКМ<sup>б</sup> С03С8/02 / *Л.Л.Брагіна, Г.К.Воронов, В.В.Резнікова, В.В.Романова, Н.П.Соболь, О.В.Шалигіна* (Україна), № 2002021043. Заявл. 08.02.2002, Опубл. 16.12.2002, Бюл. №12.

Здобувачем встановлені граничні значення вмісту  $Fe_2O_3$  і  $MnO_2$  в комплексному активаторі зчеплення.

11. *Брагіна Л.Л., Шалыгіна О.В., Иващенко С.В.* Факторы, определяющие образования дефекта “рыбья чешуя” в эмалевых покрытиях // Тез. Докл. Межд. научн.-техн. конф. “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”.–Харьков, 2003.–С.50–51.

Здобувачем з’ясовано роль факторів, які обумовлюють появу дефекту “риб’яча луска” в емалевих покриттях на маловуглецевих сталях.

12. *Шалыгіна О.В., Брагіна Л.Л., Резнікова В.В., Бердник И.В.* Легкоплавкие грунтовые стеклоэмали для электростатического нанесения на сталь // Тр. научн.-техн. конф “Перспективные направления развития науки и технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов”.– Днепропетровск, 2003.– С.70–71.

Здобувачем встановлено особливості поєднання фізико-хімічних властивостей грунтових та покривних склоемалей для електростатичного нанесення на маловуглецеві сталі.

13. *Брагіна Л.Л., Резнікова В.В., Шалыгіна О.В., Шаповалова М.Ю.* Особенности реологии расплавов эмалей для технологии “2слоя/1обжиг” // Вестник БелгТАСМ. – Белгород: БГТУ им. В.Г.Шухова.– № 5. – Ч.2.–2003. – С.51–54;

Здобувачем виявлено особливості реологічних властивостей розплавів емалей, які використовуються в технології двошарового емалювання з однократним випалом.

14. Using of Mefrit and NTU “KhPI” elaborations in enamelling of household products in Ukraine / *L. Bragina, J. Pawlas, O. Shaligina, V. Hudyakov* // Proc. of Int. Conf. “Innovative trends in enamelling technology”. – Ostrava: VSB – Technical University of Ostrava, 2004. – P. 26–31.

Здобувачем представлені результати досліджень в межах співробітництва НТУ “ХПІ” та фірми “Mefrit”, Чехія.

15. Разработка параметров варки стеклофритт для электростатического эмалирования / *О.В. Шалыгіна, Л.Л. Брагіна, В.В. Резнікова, И.В. Бердник, Морщавка О.В.* // Тез. докл. Межд. научн.-техн. конф. “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”. – Харьков: Каравелла. – 2004. – С. 77–79.

Здобувачем розроблені параметри варки грунтової склофрити для технології PUESTA в виробничих газових печах періодичної дії.

16. Шалыгина О.В., Брагина Л.Л., Покроева Я.А., Саливон Е.Ю. Влияние электросопротивления эмалевых порошков на формирование защитного слоя на стальном субстрате // Тез. докл. Межд. научн.-техн. конф. “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”. – Харьков: Каравелла. – 2005. – С.56–58.

Здобувачем досліджено вплив значень питомого електроопору тонкодисперсних склоемалевих порошків на формування захисного шару на маловуглецевих сталях.

17. Vireous Enamel Coatings For Protection of Heat Exchanger Steel Details / L. Bragina, G. Voronov, O. Shaligina, N. Sobol // Proc. of 20<sup>th</sup> International enamellers congress. – Istanbul 15-19 May, 2005. – P. 113–24.

Здобувачем досліджена можливість застосування ґрунтової фрити з комплексним активатором зчеплення для емалювання деталей теплообмінників.

18. Double purpose enamel frit / L. Bragina, O. Shaligina, G. Voronov, Y. Pokroeva, J. Pawlas, V. Hudyakov // Proc. of Int. Conf. “Surface treatment in enamelling technology”. – Ostrava: VSB – Technical University of Ostrava, 2005. – P. 24–28.

Здобувачем представлені новітні розробки в області синтезу емалевої фрити подвійного призначення з комплексом властивостей, які притаманні ґрунтовим та безґрунтовим покриттям одночасно.

## АНОТАЦІЇ

**Шалигіна О.В. – Ґрунтові фрити для електростатичного емалювання побутової техніки із 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, 2006.

Дисертація присвячена розробці наукових принципів синтезу ґрунтових фрит для технології PUESTA 2C/1F, які полягають в забезпеченні високого питомого електроопору легкоплавких тонкодисперсних склоемалевих порошків за рахунок прояву полілужного та полікатионного ефектів та формуванні певної макроструктури ґрунтового шару шляхом регулювання фізико-хімічних властивостей розплаву при одержанні двошарового покриття однократного випалу при 820°C. Встановлені особливості та закономірності формування двошарових покриттів, одержаних за технологією PUESTA “2C/1F”. В склоутворюючій системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  досліджено фізико-хімічні властивості модельних стекол та розроблено склад скломатриці – основи легкоплавких ґрунтових фрит з високим електроопором. Встановлено взаємозв’язок між вологостійкістю тонкодисперсних емалевих порошків та проявом полілужного і полікатионного ефектів. Розроблено склад комплексного активатора зчеплення з урахуванням легкоплавкості і конкурентоздатності синтезованого

грунта. Синтезовано легкотопку вологостійку ґрунтову фритту з питомим електроопором  $1,5 \cdot 10^8$  Ом·м та температурою випалу  $800^\circ\text{C}$ . Встановлено механізм взаємодії синтезованого ґрунту Ф3F з маловуглецевими сталями вітчизняного виробництва. Розроблено технологічні параметри варки ґрунту Ф3F та одержання двошарових склоемалевих покриттів однократного випалу при температурі  $820^\circ\text{C}$ . Здійснено промислові випробування результатів досліджень та впровадження їх у серійне виробництво.

Ключові слова: легкотопка ґрунтова фритта, порошкове електростатичне нанесення, питомий електроопір, вологостійкість, тонкодисперсні склопорошки, комплексний активатор зчеплення, полілужний та полікатионний ефекти, двошарові захисні склопокриття.

**Шалыгина О.В.– Ґрунтовые фритты для электростатического эмалирования бытовой техники 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, 2006.

Диссертация посвящена разработке научных принципов синтеза ґрунтовых фритт для технологии PUESTA 2C/1F, которые заключаются в обеспечении высокого удельного электросопротивления легкоплавких тонкодисперсных стеклоэмалевых порошков за счет проявления полищелочного и поликатионного эффектов и формировании определенной структуры ґрунтового слоя путем регулирования физико-химических свойств расплава при получении двухслойного покрытия однократного обжига при  $820^\circ\text{C}$ . Установлены особенности и закономерности формирования двухслойных покрытий, полученных по технологии PUESTA 2C/1F. По результатам комплекса исследований, которые включали анализ дефектов в двухслойных эмалевых покрытиях, полученных по режиму “2C/1F” из порошков европейских производителей эмалей на отечественных малоуглеродистых сталях, установлены факторы, обуславливающие их появление, и разработаны основные критерии синтеза легкоплавкой ґрунтовой фритты для нанесения на малоуглеродистые стали по технологии PUESTA “2C/1F”. В стеклообразующей системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  исследованы физико-химические свойства модельных стекол и экспериментальных фритт, разработан состав стекломатрицы – основы легкоплавких ґрунтовых фритт с высоким электросопротивлением. Экспериментально установлено оптимальное соотношение щелочных оксидов для достижения высокого удельного сопротивления легкоплавких стеклопорошков, мол. %:  $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{K}_2\text{O}:1\text{Li}_2\text{O}$ . Установлен значительный рост удельного электросопротивления  $\epsilon_{200} \geq 10^7$  Ом·м при дополнительном введении щелочноземельных оксидов BaO и CaO в эквимольном количестве. Выявлена взаимосвязь между влагостойкостью тонкодисперсных эмалевых порошков и проявлением полищелочного и поликатионного эффектов. Синтезирована легко-

плавкая влагостойкая грунтовая фритта с удельным электросопротивлением капсулированных порошков  $1,5 \cdot 10^{12}$  Ом·м и температурой обжига  $800^\circ\text{C}$ . Разработан состав комплексного активатора сцепления с учетом легкоплавкости и конкурентоспособности синтезированного грунта. Установлен механизм взаимодействия синтезированного грунта с малоуглеродистыми сталями отечественного производства. Разработаны технологические параметры варки синтезированного легкоплавкого грунта и получения двухслойных стеклоэмалевых покрытий однократного обжига при  $820^\circ\text{C}$  на основе разработанного грунта и белой покровной эмали. Произведены промышленные испытания результатов исследований и внедрение их в серийное производство.

Ключевые слова: легкоплавкая грунтовая фритта, порошковое электростатическое нанесение, удельное электросопротивление, влагостойкость, тонкодисперсные стеклопорошки, комплексный активатор сцепления, полищелочной и поликатионный эффекты, двухслойные защитные стеклопокрытия.

**Shalygina O.V. – Ground frits for electrostatic enamelling of household wares from low-carbon steels. - Manuscript.**

The thesis of scientific degree of Technical Sciences Candidate on a specialty 05.17.11 - technology of refractory non-metal materials. - National Technical University “Kharkov Polytechnical Institute”, Kharkov, 2006.

The thesis is devoted to development of scientific principles of a ground frits synthesis for technology PUESTA 2C/1F which consist in security of a high specific resistance of low-melting fine-grained glass enamels powders due to development of polyalkaline and polycationic effects and forming of the fixed structure of a ground layer by regulating of physical-chemical properties of a melt at deriving a duplex coating of one-time firing at  $820^\circ\text{C}$ . The correlation between humidity and resistance of fine-grained enamel powders and development of polyalkaline and polycationic effects is established. It is developed the composition of the complex adherence promoter in view of low melting and competitive strength of the synthesized ground. Features and regularities of duplex coatings forming are obtained by PUESTA 2C/1F technology. In glassforming system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  physical-chemical properties of modeling glasses and experimental frits are investigated and the composition of glass matrix - base of low-melting ground frits with a tall resistance is developed. The low-melting water-resistant ground frit with a specific resistance  $1,5 \cdot 10^{12}$   $\Omega \cdot \text{m}$  and temperature of firing  $800^\circ\text{C}$  is synthesized. The mechanism of the synthesized ground interaction with native low-carbon steels is established. Technological parameters of melting of the synthesized low-melting ground and deriving two-layer glassenamels coatings on the basis of the created ground and white enamel by one-time firing at  $820^\circ\text{C}$  are developed. Manufacturer tests of explorations results and their heading in serial production are carried out.

Keywords: dry electrostatic application, a low-melting ground frit, a specific electrical resistance, humidity resistance, a fine-grained glass powders, the complex adherence promoter, polyalkaline and polycationic effects, two-layer protective glass coatings.

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

Підп. до друку 25.05.2006 р. Формат видання 60x90/16  
Папір офсетний. Друк – ризографічний. Ум.-друк. арк. 0,9  
Гарнітура times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. №695074

Надруковано у СПДФЛ Ізрайлев Є. М.

Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.03.2001 р.  
61024, м. Харків, вул. Гуданова, 4/10