

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

МИРОНОВА ГАЛИНА ІГОРІВНА



УДК 666.293

**БЕЗГРУНТОВІ МОНОФРИТНІ СКЛОЕМАЛЕВІ ПОКРИТТЯ
ДЛЯ СТАЛЕВИХ ВОДОНАГРІВАЧІВ**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2015

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник:

кандидат технічних наук

Шалигіна Оксана Володимирівна,

Національний технічний університет

“Харківський політехнічний інститут”,

доцент кафедри технології кераміки, вогнетривів,
скла та емалей

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор

Голеус Віктор Іванович,

Український державний хіміко-технологічний
університет, м. Дніпропетровськ,

проректор з науково-педагогічної роботи,

завідувач кафедри хімічної технології кераміки та
скла

кандидат технічних наук, доцент

Литовченко Сергій Володимирович,

Харківський національний університет

ім. В.Н. Каразіна,

доцент кафедри матеріалів реакторобудування та
фізичних технологій

Захист відбудеться «16» квітня 2015 р о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий «12» березня 2015 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Емалювання металів є одним з найбільш надійних та універсальних засобів захисту від корозії в агресивних середовищах.

Найважливішим поштовхом модернізації виробництв і фундаментом впровадження ресурсо- та енергозберігаючих технологій емалювання є науково-практичні розробки в області синтезу складів склоемалей нового покоління, що відрізняються високим рівнем експлуатаційних характеристик, фізіологічної та екологічної безпеки при зниженні показників витратних факторів – температур варки і випалу покриттів, мінімізація вартості за сировинними матеріалами.

Захист сталевих ємностей водонагрівального обладнання склоемалевими покриттями визначає їх екологічність, тривалість експлуатації при відносно низькій собівартості за рахунок можливості використання рядових маловуглецевих сталей та енергоресурсозберігаючих технологій отримання покриттів. Для забезпечення складного комплексу необхідних характеристик склоемалевого покриття, незалежно від технології емалювання, використовуються поліфритні композиції з 3-х і більше фрит, кожна з яких забезпечує одне або декілька властивостей захисного покриття. Подібне ускладнення технологічного процесу спричиняє низку виробничих проблем, нейтралізація яких потребує вирішення із певними матеріальними затратами, що, в кінцевому результаті, призводить до зниження продуктивності підприємства та подорожчання готових виробів.

Розробка принципів синтезу монофритних легкоплавких безгрунтових хімічно- і термічностійких покриттів, які отримуються за порошковою електростатичною технологією, та подальше впровадження їх у виробництво склоемалевих фрит, порошоків і водонагрівального обладнання є актуальною науково-практичною задачею, яка визначила напрямок дисертаційного дослідження.

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 завдань держбюджетних НДР МОН України «Розробка експериментальних складів тонкодисперсних силікатних сухих композицій для емалювання сталевих виробів» (Д.Р. № 0111U002279) та «Розробка універсальних склоемалей для одержання хімічно- та зносостійких легкоочисних покриттів», а також у відповідності із госпдоговірними темами «Відпрацювання технологічних параметрів отримання склоемалевих покриттів на деталях плит за технологією POESTA» (ПАТ «Грета», м. Дружківка, Донецька обл.), «Встановлення технологічних і фізико-хімічних властивостей склоемалевих фрит для сучасних технологій» (ЕМО FRITE, м. Цельє, Словенія) і в рамках угоди з санітарно-епідеміологічною станцією відділу медичного забезпечення Головного управління Міністерства внутрішніх справ України в Харківській області «Вивчення антибактеріальних властивостей склоемалевих покриттів».

Мета роботи і задачі дослідження. *Мета дослідження* – розробка безгрунтових монофритних легкоплавких хімічно- і термічностійких склоемалевих покриттів для ефективного захисту сталевих баків водонагрівачів та технологічних параметрів їх одержання за порошковою електростатичною технологією.

Для досягнення зазначеної мети поставлені наступні задачі:

– встановлення критеріальних параметрів для синтезу скломатриці – основи легкоплавких хімічно- і водостійких покриттів;

– теоретично-експериментальне визначення області складів скломатриці із заданими значеннями критеріальних параметрів для отримання на її основі склоемалевих покриттів за технологією POESTA;

– розробка складів модельних фрит з використанням структурно-модифікуючих добавок та їх оптимізація за показниками фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей;

– отримання безґрунтових монофритних склоемалевих покриттів для сталевих водонагрівачів в заданому інтервалі температур випалу та дослідження їх експлуатаційних і спеціальних властивостей;

– розробка практичних рекомендацій щодо використання результатів проведених досліджень та проведення їх лабораторно-промислових випробувань.

Об'єкт дослідження: технологія отримання безґрунтових монофритних склоемалевих покриттів з використанням методу порошкового електростатичного нанесення (POESTA).

Предмет дослідження: фізико-хімічні закономірності синтезу скломатриці із заданою структурою та властивостями при отриманні безґрунтових монофритних склоемалевих покриттів.

Методи дослідження. Визначення фізико-хімічних властивостей фрит та експлуатаційних характеристик склопокриттів проводили з використанням стандартних та спеціальних методик, наведених у відповідному розділі роботи. Математична обробка експериментальних даних та оптимізація складу склоемалевого покриття здійснено за допомогою методів апроксимації та математичного планування експерименту. Розрахунки фізико-хімічних властивостей склоемалевих покриттів проведено за допомогою комп'ютерної обробки (MathCAD). Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості дослідних склокристалічних матеріалів визначали згідно з вимогами діючих нормативних документів.

Дослідження здійснювались з використанням сучасного обладнання кафедри кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ», а також приладів та устаткування ПАТ «УкрНДІВ імені А.С. Бережного», ТОВ «ДЗГ та ЕПА» (ПАТ «Норд») (м. Донецьк), підприємстві ЕМО FRITE (м. Цельє, Словенія), Інституту монокристалів НАН України (м. Харків), ТОВ «Новомосковський посуд» (м. Новомосковськ, Дніпропетровська обл.).

Наукова новизна отриманих результатів полягає у тому, що вперше:

– теоретично обґрунтовано і експериментально доведено можливість одержання монофритних безґрунтових водостійких легкоплавких склоемалей за технологією POESTA шляхом синтезу хімічно стійкої скломатриці-основи із заданою структурою та властивостями і забезпечення її максимальної структурної міцності за рахунок використання оптимальних співвідношень структурно-модифікуючих добавок і компонентів комплексного активатора зчеплення.

– встановлено межі значень показника ефективної концентрації модифікаторів N_4 , дотримання яких дозволяє забезпечити в стеклах системи R_2O (Na_2O+K_2O) – RO ($CaO+BaO$) – $Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ максимально міцний каркас скломатриці-основи і заданий рівень її структурнозалежних експлуатаційних властивостей за рахунок встановлених співвідношень склоутворювачів і моди-

фікаторів;

- визначена функціональна роль і оптимальні кількості структурно-модифікуючих добавок в складах склоемалевих фрит, що отримують на основі системи $R_2O - RO - Al_2O_3 - B_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 - SiO_2$, які забезпечують стабілізацію структури і властивостей скломатриці і компенсують дію комплексного активатору зчеплення як компоненту, що знижує структурну міцність склофрит;

- визначено склад та співвідношення компонентів безнікелевого комплексного активатору зчеплення, які забезпечують підвищену корозійну активність розплавів при збереженні структурної міцності склоемалі, найбільшу міцність зчеплення покриття зі сталеву основою та заданий рівень його фізико-хімічних властивостей;

- розроблено склад бактерицидного агенту як складової склоемалевої фрити, який забезпечує довготривалу антибактеріальну дію (по відношенню до *Enterobacter cloacae*, *Escherichia coli*) захисних покриттів для водонагрівачів.

Практичне значення отриманих результатів для машинобудівної галузі реалізується в області захисту металів від корозії та полягає в розробці безгрунтових монофритних легкоплавких хімічно і термічно стійких склоемалевих покриттів для ефективного захисту сталевих ємностей водонагрівальної апаратури (патент України на корисну модель «Склофрита для безгрунтового водостійкого емалевого покриття» № 92279).

Відпрацьовані технологічні параметри варки фрити розробленого складу, отримання тонкодисперсного порошку з гідрофобним капсулянтном, режими нанесення і випалу безгрунтового монофритного легкоплавкого хімічно і термічно стійкого склоемалевого покриття.

На основі позитивних результатів дослідно-промислових випробувань розробленого безгрунтового монофритного покриття, проведених на ТОВ «ДЗГ та ЕПА» (м. Донецьк), а також підприємстві ЕМО FRITE (м. Цельє, Словенія) розроблені рекомендації щодо впровадження у виробництво водонагрівачів з емальованими сталевими баками.

Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей в курсах «Технологія стекл, емалей і ситалів побутового та будівельного призначення», «Емалі», «Спеціальні склоемалеві та склокомпозиційні покриття».

Особистий внесок здобувача. Усі положення і результати дисертації, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. Серед них: участь в постановці задач, що вирішуються в дисертаційній роботі, систематизація даних із закордонних джерел за технологіями отримання безгрунтових хімічно-, термічно- і водостійких склопокриттів на сталевих водонагрівачах, вибір об'єкта досліджень, визначення комплексу технологічних і експлуатаційних властивостей досліджуваних емалевих фрит, встановлення особливостей формування склопокриттів, розробка критеріїв синтезу скломатриці – основи склопокриттів вказаного призначення, підготовка і проведення дослідно-промислових випробувань.

Апробація результатів дисертації. Загальні положення дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на: V Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімія і сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2011), V Всеукраїнській науковій конференції студентів, ас-

пірантів і молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення» (Донецьк, 2011), III Всеукраїнській науковій конференції студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2011» (Харків, 2011), XIII науковій конференції «Львівські хімічні читання» (Львів, 2011), Міжнародній науково-технічній конференції «Технологія і застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості» (Харків, 2011, 2014), II Міжнародній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Сучасні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» (Харків, 2011), XIX Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (Харків, 2011), Міжнародній науково-практичній конференції «Інноваційні матеріали і технології» (Белгород, Росія, 2011), Всеросійська молодіжна наукова школа «Хімія і технологія полімерних і композиційних матеріалів» (Пенза, Росія, 2012), Всеросійській молодіжній науковій школі «Хімія і технологія полімерних і композиційних матеріалів» (Москва, Росія, 2012), V Міжнародній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2014), XI Всеукраїнській конференції молодих вчених і студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2014).

Публікації. Загальні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковані в 23 наукових публікаціях, з них: 7 статей у наукових фахових виданнях України, 1 стаття у в закордонному періодичному фаховому виданні, 1 патент України, 14 – у матеріалах конференцій.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації складає 191 сторінку; з них 41 рисунок по тексту, 3 рисунки на 3 окремих сторінках; 45 таблиць в тексті, списку використаних джерел з 169 найменувань на 18 сторінках, 12 додатків на 22 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність та доцільність дисертації, сформульовано її мету і задачі, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, наукову новизну та практичну значущість роботи.

Перший розділ присвячено проблемному аналізу науково-технічної інформації щодо типів нагрівальної апаратури, способів її захисту та методів отримання захисних покриттів. Наведено порівняльний аналіз функціональних і експлуатаційних характеристик різних захисних покриттів, а також баків з нержавіючої сталі, підтверджено доцільність використання саме склоемалевих захисних покриттів, обрано енергоресурсозберігаючу порошкову електростатичну технологію їх нанесення.

В аналітичному огляді наведено комплекс вимог до характеристик захисних склоемалевих покриттів для водонагрівальної апаратури. Встановлено, що для їх забезпечення використовуються поліфритні покриття із трьох чи більше фрит, кожна з яких визначає одну або декілька властивостей захисного покриття. Це ускладнює технологічний процес, призводить до зниження продуктивності та підвищення вартості готових виробів. Інноваційним рішенням проблеми є створення монофритних покриттів.

Відзначено, що проблемний підхід до отримання безґрунтових монофрит-

них хімічно- та термічностійких склоемалевих покриттів для сталевих ємностей водонагрівальної апаратури, а також технології їх нанесення є перспективним напрямком в технології тугоплавких неметалічних матеріалів.

У **другому розділі** обґрунтовано вибір напрямку і методик досліджень фізико-хімічних властивостей модельних стекол, фрит та покриттів на їх основі, а також наведено опис розрахункових та експериментальних методів досліджень, застосованих в роботі.

Методологічний підхід до вирішення поставленої задачі полягає у поетапній розробці скломатриці – основи безґрунтових монофритних легкоплавких хімічно-, водо- і термічностійких склоемалевих покриттів, що отримуються за технологією POESTA, визначенні її фізико-хімічних властивостей, наступним синтезом модельної фрити шляхом введення в скломатрицю оптимального складу структурно-модифікуючих добавок як стабілізаторів властивостей і отримання безґрунтового захисного покриття при додаванні комплексного активатору зчеплення. При розробці скломатриці-основи із заданими межами критеріальних параметрів застосовано метод оптимального експерименту. Значення поверхневого натягу склорозплаву, теоретичну температуру варки, ТКЛР стекол та склоемалей, електроопір склопорошку визначали за методиками Дітцеля, Голейса В.І. та Мазуріна О.В.; фазовий склад, структуру модельних стекол та фрит визначали рентгенофазовим аналізом на дифрактометрі ДРОН-3М та ІЧ-спектроскопією на спектрофотометрі Specord-80M в інтервалі коливань 4000 – 400 см^{-1} ; плавкісні характеристики – за методами «Flow – Bottom – Test» (ISO 4534, DIN 51161) та «напівсфери» з використанням високотемпературного мікроскопу (SEM) за DIN 51730; ТКЛР стекол та склоемалей – на кварцовому дилатометрі ДКВ-5А за ASTM C 372-2007; електростатичну адгезію склоемалєвого порошку за UNI 11014:2002; міцність зчеплення склоемалєвого покриття зі сталєвою основою – ГОСТ 24788-8 і за EN 10209; дисперсність – ситовим аналізом (ISO 13320) та за системою Mastersizer 2000; водостійкість склофрит – за ISO 719-2009; термостійкість, хімічну стійкість та водостійкість склоемалєвих покриттів – за ISO 2747, DIN 4753, ISO 14483 та ISO 28706.

У **третьому розділі** наведені результати експериментальних досліджень, які присвячені розробці складу скломатриці як основи безґрунтового монофритного легкоплавкого хімічно- та термічностійкого склоемалєвого покриття із заданими фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями. Для розробки складу скломатриці-основи визначено комплекс критеріальних параметрів, згідно з якими програмуються її характеристики (табл. 1).

Таблиця 1 – Критеріальні параметри скломатриці-основи

Властивість	Значення
Температура варки склоемалі, $t_{\text{варки}}, ^\circ\text{C}$	≤ 1300
Температура випалу покриттів, $t_{\text{вип.}}, ^\circ\text{C}$	820 – 840
Поверхневий натяг розплаву, σ , Н/м	280 – 310
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, град^{-1}	80 – 120
Власний питомий електроопір, ρ , Ом·м	$\geq 10^8$
Водостійкість склофрити (за ГОСТ 10134.1 – 82), клас	не нижче III
Хімічна стійкість покриття (ISO 2722, ГОСТ 29021), клас	A – AA

На основі даних аналітичного огляду науково-технічної і патентної літератури зроблено висновок, що основою практично всіх хімічно стійких склоемалей є лугоалюмоборосилікатна система $RO - R_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$, де $RO = \sum CaO, BaO$, $R_2O = \sum K_2O, Na_2O$. З урахуванням заданого комплексу критеріальних властивостей (табл. 1) в роботі застосовано метод симплекс-гратчатого планування експерименту з використанням як факторів вміст в скломатриці B_2O_3 , Al_2O_3 і модифікаторів $R_2O (K_2O+Na_2O) + RO (CaO+BaO)$ при сталій кількості основного склоутворювача $SiO_2 = 60$ мол. %. Планування експерименту здійснювалось при дотриманні встановленого співвідношення: $Na_2O:K_2O = 2:1$ і $CaO:BaO = 3:1$, $R_2O:RO = 2:1$. Як відгуки розглядалися критеріальні параметри з межами наведеними в табл.1: ТКЛР, питомий електроопір, температура варки, поверхневий натяг розплавів. Отримано діаграми «склад – властивість», з яких

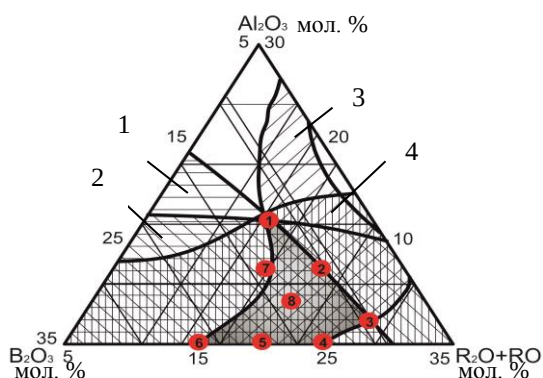


Рисунок 1 - Діаграма залежності критеріальних параметрів скломатриці від хімічного складу із областями оптимальних значень: 1 – питомого електроопору склопорошку; 2 – температури варки; 3 – ТКЛР; 4 – поверхневого натягу склорозплаву

Таблиця 2 - Хімічний склад модельних стекел у встановленій області оптимуму

Оксид	Вміст оксидів, мол. %							
	МС 1	МС 2	МС 3	МС 4	МС 5	МС 6	МС 7	МС 8
SiO_2	60,0							
B_2O_3	13,0	12,0	13,0	15,0	20,0	25,0	15,0	15,0
Al_2O_3	12,0	8,0	2,0	0	0	0	8,0	5,0
R_2O	10,0	13,3	16,7	16,7	13,3	10,0	11,3	13,3
RO	5,0	6,7	8,3	8,3	6,7	5,0	5,7	6,7

шляхом накладання оптимальних областей складів виділено область оптимуму (рис. 1). Визначено 8 експериментальних складів модельних стекел, які відрізняються вмістом склоутворюючих і модифікуючих компонентів (табл. 2).

За проведеними експериментами встановлено, що в лугобороалюмосилікатному склі структурна міцність, яка обумовлює задані експлуатаційні властивості, визначається координаційним станом основних склоутворювачів. Найвищий ступінь структурної міцності досягається у випадку четверної координації бору і алюмінію, що можливо при значенні $\psi_b \geq 1$.

Спроектовано, що в алюмовмісних експериментальних стеклах весь алюміній знаходиться в четверній координації, а переважний вміст чотирикоординованого бору є характерним для МС 3 і МС 4. Враховуючи відомі наукові дані, зроблено при-

пущення, що найбільшою структурною міцністю характеризуватимуться стекла МС 3 і МС 4 із показниками $\psi_b > 1$ і ступенем зв'язності силіційкисневого каркасу $f_{Si} = 0,32$ (табл. 3). На експлуатаційні властивості стекел і склопокриттів суттєво впливає дифузія модифікуючих катіонів, зокрема Na^+ , яка залежить від фактору атомного пакування в структурі скла APF . Дифузія Na^+ визначається його структурною роллю: 1) Na^+ стабілізує алюміній в тетраедричній конфігурації; 2) Na^+ переводить бор з тригональної в тетраедричну координацію; 3) Na^+ утворює немостикові кисні на тетраедричному силіції і/або тригональному борі. Оцінено ступінь ймовірної дифузії Na^+ та враховано відкритість сітки, що характеризується фактором APF . Зазначено, що для стекел з щільним пакуванням

Таблиця 3 - Значення структурних факторів

Склад	Ψ_B	Координаційний стан В і Al	f_{Si}	APF
МС 1	0,14	[AlO ₄], [BO ₃]	0,29	0,144
МС 2	0,88	[AlO ₄], [BO ₃], [BO ₄]	0,30	0,875
МС 3	1,63	[AlO ₄], [BO ₄]	0,32	1,625
МС 4	1,54	[BO ₄]	0,32	1,542
МС 5	0,93	[BO ₄], [BO ₃]	0,30	0,925
МС 6	0,56	[BO ₄], [BO ₃]	0,29	0,555
МС 7	0,52	[AlO ₄], [BO ₄], [BO ₃]	0,29	0,515
МС 8	0,90	[AlO ₄], [BO ₄], [BO ₃]	0,30	0,909

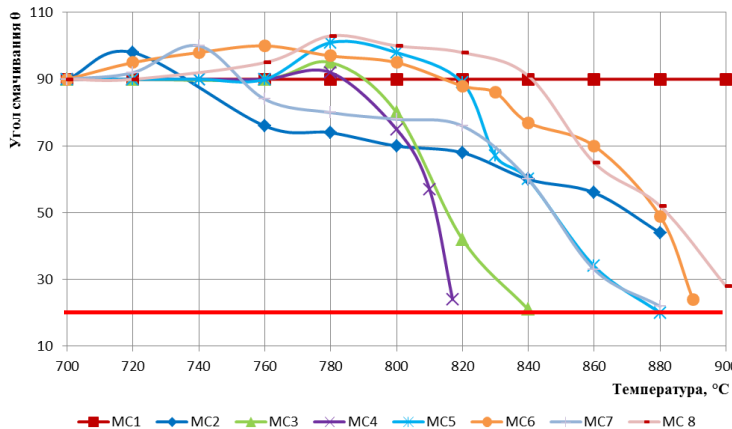


Рисунок 2 - Температурна залежність крайового кута змочування МС

рного покриття з високим ступенем розтікання в заданому інтервалі температур 820 – 840 °С, та їх крайовий кут змочування $\theta \leq 20^\circ$ (рис. 2). Інші МС характеризуються або інтенсивною кристалізацією, або перевищують встановлені температурні межі.

Проведено рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків, отриманих в режимі випалу покриттів при температурі 840 °С (рис. 3).

Дані ІЧ-спектроскопії підтвердили розрахункові припущення про найбільш зв'язну структуру МС 3 і МС 4, які характеризуються інтенсивною смугою поглинання в діапазоні 1000 – 1100 cm^{-1} , що відповідає тетраедричному стану склоутворювачів та слабо вираженими піками [BO₃] (670 – 700 cm^{-1}) (рис. 4).

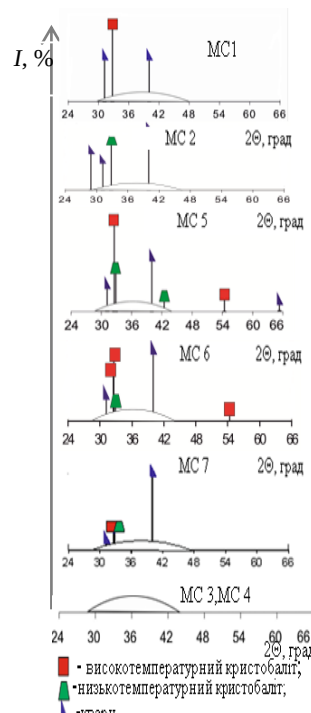


Рисунок 3 - Штрих-рентгенограми МС

атомів перенесення іонів супроводжується підвищеною механічною деформацією, що зменшує ступінь дифузії. Фактори APF МС розраховано з використанням ефективних іонних радіусів, запропонованих Шенноном для відповідних координаційних чисел (табл. 3). Встановлено, що найвищим ступенем APF характеризуються стекла МС 3, МС 4 – 1,625 і 1,542 відповідно. Відзначено кореляцію отриманих значень APF із Ψ_B .

Сплавлені модельні стекла, досліджено їх розтікання та змочувальну здатність. Встановлено, що зразки МС 1 і МС 2 практично не утворюють краплю (13 та 15 мм), так як кристалізуються в процесі дослідження, а склади МС 3 і МС 4 мають довжину краплі 44 і 46 мм відповідно, що є передумовою отримання гладкого рівномі-

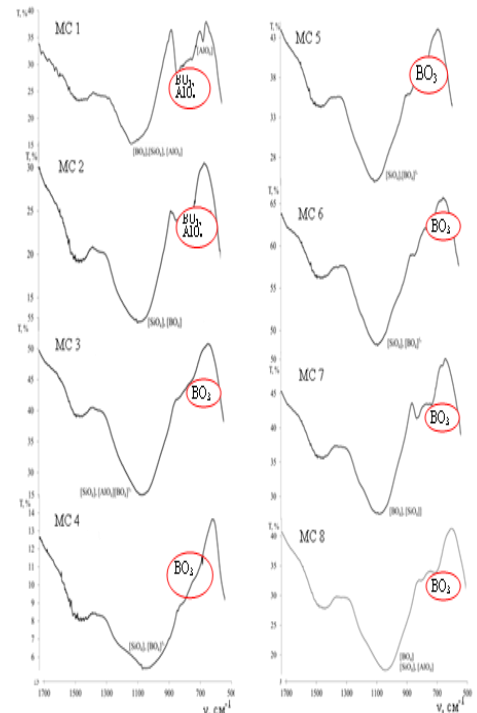


Рисунок 4 - ІЧ-спектри МС

Таблиця 4 - Водостійкість модельних стекол і хімічна стійкість покриттів на їх основі

Стекла	V 0,01 н. НСІ при титруванні, см ³ ·г ⁻¹	Водостійкість стекл, клас	Хімічна стійкість покриттів, клас
МС 1	4,6	IV	C
МС 2	1,6	IV	A
МС 3	1,1	III	AA
МС 4	1,2	III	AA
МС 5	1,8	IV	C
МС 6	2,2	IV	C
МС 7	4,6	IV	C
МС 8	1,5	IV	B

циклів по 504 год. Дослідження проводили за експрес-методом (ISO 2722), передбаченим цим стандартом. Покриття марок МС 3 і МС 4 відповідають найвищому класу хімічної стійкості – АА (табл. 4).

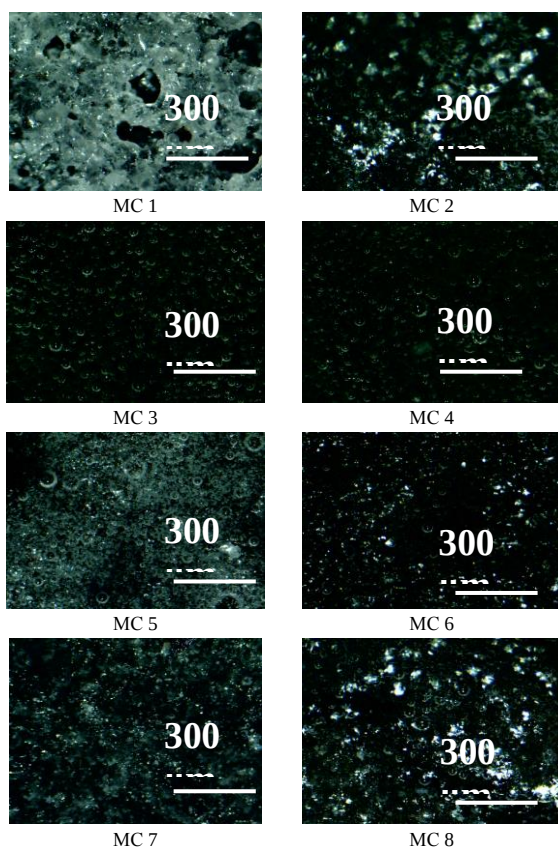


Рисунок 5 - Водостійкість покриттів на основі модельних стекол (×40)

оточенні, спостерігається підвищення дифузії катіонів-модифікаторів у порівнянні з МС 3 і МС 4, в яких $\psi_v = 1,63$ та $1,54$, а, отже, зниження хімічної стійкості покриттів і водостійкості склофрит. Наукове пояснення такої залежності отримано з використанням моделі Делла-Брея, яка для визначення структурної міцності використовує показник ефективної концентрації модифікаторів N_4 . Значення N_4 показує кількість модифікаторів в лужнобороалюмосилікатних склах, які необхідні для максимального переходу бору в четверну координацію. Встановлені значення ψ_v , при яких проявляються максимальні хімічна та водо-

Досліджено водостійкість модельних стекол за ГОСТ 10134.1-82 (ISO 719) (табл. 4). Водостійкість склоемалевих покриттів для водонагрівальної апаратури у відповідності до стандарту DIN 4753 виражається у питомій втраті маси емальованого зразка і визначається шляхом кип'ятіння емальованої поверхні протягом 2-х

Експериментальні стекла МС 3 і МС 4 в заданому інтервалі температур випалу забезпечують отримання рівномірного, суцільного і гладкого покриття. Покриття МС 1, МС 2 і МС 8 мали шорстку поверхню, що обумовлено інтенсивною кристалізацією кристобаліту і кварцу. Покриття МС 5, МС 6, МС 7 характеризувалися частково закристилізованими ділянками (рис. 5).

Встановлено значення власного питомого електроопору порошків МС в межах $\rho \geq 10^8 - 10^9$ Ом·м. За результатами показників експлуатаційних властивостей (хімічної і водостійкості) виявлено невідповідність теоретичним положенням про максимально зв'язану структуру скла при $\psi_v = 1$, так як ефективна концентрація модифікаторів в цьому випадку складає лише 65 %. Встановлено, що в складах МС 2, МС 5, МС 8, в яких значення ψ_v близько до 1 і, відповідно, роль катіонів-модифікаторів як компенсаторів заряду, стабілізуючих склоутворювачів $[AlO_4]$ та $[BO_4]$ в тетраедричному

стійкість стекол, а, отже, їх максимальна структурна міцність. Отримані дані свідчать про те, що ефективна концентрація модифікаторів N_4 , тобто кількість утвореного тетраедричного бору $[\text{BO}_4]$, в експериментальних МС підвищується до значень $\psi_B \sim 1,6 - 1,8$. Потім, приблизно від $\psi_B > 1,8$, на графіку залежності N_4 від ψ_B спостерігається «ділянка» постійних значень N_4 . При $\psi_B = 1$ значення ефективної концентрації модифікаторів N_4 досягають лише 65 % (рис. 6).

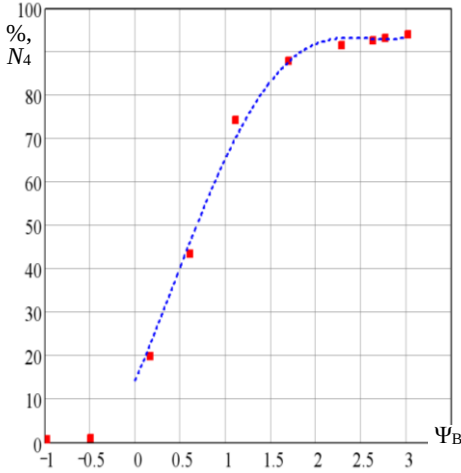


Рисунок 6 - Залежність ефективної концентрації катіонів-модифікаторів N_4 від структурного фактору ψ_B

Таким чином, встановлено, що N_4 досягає свого максимуму на рівні 90 % у випадку ψ_B від 1,5 до 1,8, а подальше збільшення вмісту R_2O і RO не призводить до позитивного результату.

Як скломатрицю – основу визначеного типу покриттів обрано модельне скло МС 3 з наступними характеристиками: 1) структурні показники $\psi_B=1,63$, $f_{\text{si}}=0,32$, $\text{APF}=1,625$, $N_4=89\%$; 2) властивості склорозплаву: температура варки 1260°C , змочувальна здатність 20° та розтікання краплі склорозплаву 44 мм при 840°C ; 3) питомий електроопір склопорошку $\rho=5 \cdot 10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{м}$; 4) експлуатаційні властивості: водостійкість скла – ІІІ клас, хімічна стійкість склопокриття на основі МС 3 – клас АА.

Четвертий розділ містить експериментальні результати розробки модельних фрит, які включають модифікування складу МС 3 шляхом введення структурно-модифікуючих добавок (СМД) та комплексного активатора зчеплення (КАЗ) для отримання захисних покриттів за технологією POESTA. Як СМД обрано оксиди Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , іони яких входять в групу проміжних елементів, і за їх роллю в структурі скла можуть бути як склоутворювачами, так і модифікаторами. Для порівняльного оцінювання впливу компонентів СМД на плавкісні та експлуатаційні властивості скломалей в МФ 1 не вводили Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 . Сумарний вміст СМД в модельних фритах МФ 2 – МФ 10 є сталим і складає 6,0 мол. %. В МФ 2 – МФ 4 ввели по 1 оксиду з ряду СМД, а в МФ 5 – МФ 10 – їх комбінації. Крім того в МФ 8 – МФ 10 в

Таблиця 5 - Хімічний склад модельних фрит

МФ	Вміст оксидів, моль. %									
	SiO_2	B_2O_3	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}+\text{BaO}$	Al_2O_3	TiO_2	ZrO_2	ZnO	CaF_2	
МФ 1	57,0	15,0	16,5	7,0	–	–	–	–		
МФ 2					–	6,0	–	–		
МФ 3					6,0	–	–	–		
МФ 4					–	–	6,0	–		
МФ 5					3,0	–	3,0	–		
МФ 6	53,5	14,0	15,5	6,5	3,0	3,0	–	–		4,5
МФ 7					–	3,0	3,0	–		
МФ 8					3,0	–	–	3,0		
МФ 9					2,0	2,0	–	2,0		
МФ 10					1,5	1,5	1,5	1,5		

якості бактерицидного компоненту введено ZnO з метою підвищення антибактеріальних властивостей (табл. 5).

Спроектвані експлуатаційні характеристики модельних фрит, обумовлених значеннями структурних факторів, що передбачають високу теоретичну міцність структурної сітки всіх складів модельних фрит, яка була спроектована на стадії роз-

робки скла-основи МС 3 та обумовлена четверною координацією бору та алюмінію. Лише МФ 3 із $\psi_B = 1,03$ за літературними даними повинна характеризуватися найвищою структурною міцністю, а, отже, і хімічною стійкістю, але, за отри-

маними в 3 розділі даними, такий показник ψ_v є недостатнім для досягнення ефективної концентрації модифікаторів N_4 , який визначає максимальний перехід бору в четверну координату.

Традиційно склоемалеві покриття для водонагрівальної апаратури поліфритні, тобто складаються з 3-х та більше фрит, кожна з яких забезпечує певні функції. Характеристики розм'якшення цих фрит мають значні відмінності, які тільки в своєму поєднанні формують необхідні температурні інтервали покриття. Значення плавкісних характеристик МФ 2, МФ 6, МФ 9, МФ 10 в заданому температурному інтервалі відповідають необхідним показникам розтікання,

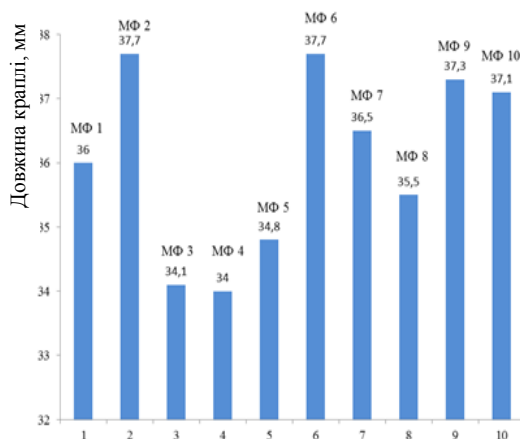


Рисунок 7 - Розтікання склорозплавів модельних фрит МФ

змочувальній здатності і характеристичним температурам (рис. 7). Експериментальні дані (табл. 6) показали, що найбільшою хімічною стійкістю характеризуються покриття на основі МФ 2, МФ 9 і МФ 10, а фрити МФ 9 і МФ 10 відносяться до III класу водостійкості та мають достатні значення розтікання при заданій температурі 840 °C 46 – 48 мм. Дослідження основних експлуатаційних характеристик, а також ІЧ-спектроскопія підтверджують припущення про стабілізуючу дію компонентів СМД в структурі скла, що свідчить про їх функціональність в якості склоутворювачів. Експериментально підтверджено можливість досягнення найвищих показників структурнозалежних властивостей лише при значеннях $\psi_v \geq 1,5$, що обумовлює N_4 на рівні 80 – 90 %.

Результати дослідження структурнозалежних властивостей модельних фрит, наведено у табл. 6.

Таблиця 6 - Структурні фактори та структурнозалежні властивості МФ

Структурні фактори	МФ 1	МФ 2	МФ 3	МФ 4	МФ 5	МФ 6	МФ 7	МФ 8	МФ 9	МФ 10
Ψ_v	1,55	1,56	1,03	1,56	1,25	1,25	1,56	1,31	1,61	1,59
f_{Si}	0,291	0,379	0,398	0,310	0,399	0,378	0,385	0,379	0,381	0,376
Координац. стан В і Al	[BO ₄]	[BO ₄]	[BO ₄], [AlO ₄]	[BO ₄]	[BO ₄], [AlO ₄]	[BO ₄], [AlO ₄]	[BO ₄]	[BO ₄], [AlO ₄]	[BO ₄], [AlO ₄]	[BO ₄], [AlO ₄]
Властивість	Витрати 0,01 н розчину HCl на 1 г скла, мл/г									
Водостійкість фрит	1,45	1,50	0,65	1,30	0,75	0,60	1,00	0,45	0,55	0,70
	Клас водостійкості модельних фрит									
	IV	IV	III	IV	III	III	IV	III	III	III
Хімічна стійкість покриттів, клас	A	AA	C	A	A	B	A	C	AA	AA
Електроопір порошоків МФ ρ , Ом·м	$1,75 \cdot 10^8$	$2,04 \cdot 10^8$	$3,1 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^8$	$1,38 \cdot 10^8$	$2,48 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^8$	$1,96 \cdot 10^8$

Встановлено, що введені в склади модельних фрит СМД в кількості 6 мол. %, як самотійно, так і в комбінації, суттєво не впливають на зміну електроопору МФ (табл. 6), що свідчить про практичну відповідність значень ρ порошоків МФ заданим межам $\rho \geq 10^8$ Ом·м. З високим ступенем вірогідності можна стверджувати, що оптимальним складом модельної фрити є МФ 10, який забезпечує комплекс заданих властивостей.

З використанням термодинамічних розрахунків розроблено склад безнікелевого комплексного активатора зчеплення (КАЗ), який, при введенні в МФ 10, забезпечить найвищі показники корозійної активності розплаву в заданому нестандартно низькому інтервалі температур 820 – 840 °С (традиційно випал покриттів даного типу при 860 – 870 °С) та міцність зчеплення системи скломаль –

Таблиця 7 - Хімічний склад КАЗ

Ком-по-нент	Вміст компонентів КАЗ в експериментальних скломалях, мол. %									
	Б 1	Б 2	Б 3	Б 4	Б 5	Б 6	Б 7	Б 8	Б 9	Б 10
CoO	1,0	0,5	1,25	1,25	0,50	0,5	2,0	0,25	0,25	2,5
CuO	1,0	1,25	0,5	1,25	2,0	0,5	0,5	2,5	0,25	0,25
MnO ₂	1,0	1,25	1,25	0,5	0,5	2,0	0,5	0,25	2,5	0,25
Fe ₂ O ₃	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

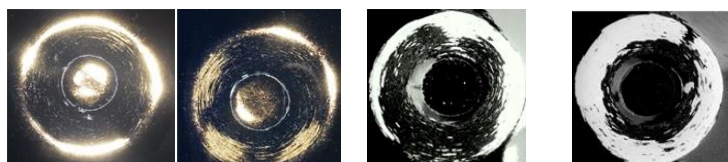
сталева основа (табл. 7). Синтезовані фрити (Б 1 – 10) включали 95 мол. % модельної скломатриці складу МФ 9 (табл. 6) та КАЗ $\Sigma(\text{CuO}, \text{MnO}_2, \text{CoO}, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ з сумарним вмістом компонентів 5 мол. % (табл. 7).

Експериментальні безгрун-

тові покриття одержували за технологією POESTA при використанні скломалевого порошку, виготовленого помелом фрити протягом 70 хв. з одночасною його гідрофобізацією до дисперсності 3 – 100 мкм, текучості 90-120 г/30 сек та електростатичної адгезії ≥ 75 %. Випал покриттів на сталевих пластинах здійснювали в інтервалі 820-840 °С протягом 4 хв. Якість оцінювали за міцністю зчеплення (EN 10209), хімічною і термічною стійкістю (DIN 4753) (табл. 8, рис. 8).

Таблиця 8 - Експлуатаційні характеристики скломалевих покриттів

Показники	Маркування скломалевої фрити									
	Б 1	Б 2	Б 3	Б 4	Б 5	Б 6	Б 7	Б 8	Б 9	Б 10
Міцність зчеплення, бал	3	4	1	1-2	4	4	1-2	4	4	1-2
Водостійкість фрит, клас	IV	IV	III	III	III	III	III	IV	III	III
Хімічна стійкість, клас	A	AA	AA	A	A	A-B	AA	A-B	A-B	AA
Термічна стійкість, цикли	5	>5	>5	5	5	5	>5	5	5	>5



Б 3 Б 4, Б 7, Б 10 Б 1 Б 2, Б 5, Б 6, Б 9

Рисунок 8 - Міцність зчеплення монофритних безгрунтових скломалевих покриттів

Завдяки оптимізованому співвідношенню CoO, CuO, MnO₂ і Fe₂O₃ підвищено корозійну активність скломалевого розплаву по відношенню до сталевих основ, зменшено вміст вартісного CoO та забез-

печено міцність зчеплення в заданому температурному інтервалі. З урахуванням експлуатаційних та економічних показників обрано склад Б 3, який забезпечує отримання скломалевого покриття із достатньою міцністю зчеплення.

У п'ятому розділі наведено результати дослідно-промислових та лабораторно-промислових випробовувань розробленої скломалевої фрити Б 3, плавку якої проводили на підприємстві «Емо Фрите». Тонкодисперсний порошок для технології POESTA виготовляли шляхом помелу фрити протягом 120 хв. з додаванням 675 г ГКР, каталізатору помелу та полімеризації ГКР-плівки на основі нафтенату кобальту – 0,01 % на 450 кг фрити. Відпрацювання режимів випалу скло емалевих покриттів обумовлює необхідність встановлення характеристичних температур, інтервалів розм'якшення і плавлення (рис. 9).

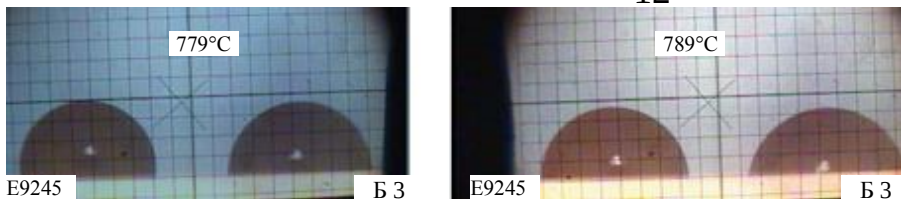


Рисунок 9 - Температурний інтервал формування напівсфер поліфритної композиції Е 9245 та розробленого монофритного Б 3

Характеристики плавлення розробленої склоемалі Б 3 визначали у порівнянні із зразком поліфритного складу Е 9245, що використовується для

аналогічних покриттів. Встановлена ідентичність плавкісних властивостей для монофритного складу Б 3 і поліфритного аналогу (рис. 9).

Випробування водостійкості покриттів проводили на підприємстві «Ето Фрите» протягом 2-х циклів по 504 год. Питома втрата маси розробленого монофритного покриття Б 3 складає 3,6 г/м² при нормованому показникові 8,5 г/м².

В лабораторії ТОВ «Новомосковський посуд» у відповідності до стандартів, що діють на території України, проведено фізіологічний контроль розробленого склопокриття Б 3. Встановлена відповідність покриття Б 3 вимогам до емальованих виробів, що контактують з питною водою і харчовими продуктами.

Враховано сучасну тенденцію щодо забезпечення антибактеріальних властивостей покриття, які контактують з питною водою. Антибактеріальні характеристики складу Б 3 забезпечуються бактерицидним наповнювачем складу Zn, Cu, Mn, Co. Санітарно-епідеміологічною станцією ВМЗ ГУ МВ України встановлено бактерицидну дію покриття Б 3 по відношенню до *Enterobacter cloacae*, *Escherichia coli*, про що свідчить висновок, виданий лабораторією.

Проведено порівняльний аналіз експлуатаційних властивостей розробленого покриття Б 3 із поліфритним покриттям Е 9245 (Словенія), отриманих за технологією ROESTA та аналогами Е 25 і 25 Ц, які наносяться за шлікерною технологією (табл. 10). Закордонний аналог є поліфритним. Конкурентоздатність розробленого монофритного покриття Б 3 базується на високих експлуатаційних характеристиках та низькій вартості.

Таблиця 10 - Порівняльні техніко-економічні показники

Маркування склоемалі	Характеристики покриття						
	Кількість фрит	Техноло- гія	T _{вип.} , ° C	Вміст NiO	Хімстійкість, клас	Термостій- кість, цикл	Водостійкість (504год×2), г/м ²
	Технологічні параметри			Нормовані показники			
				≤ 0,1	не менше А	≥ 5	max 8,5
				Фактичні показники			
Е 9245(Словенія)	4	POESTA	820-840	–	А	> 5	2,8
Э 25 (Україна)	1	шлікер	850-870	+	А	3	–
25 Ц (Україна)	1	шлікер	850-870	+	С	1	–
Б 3	1	POESTA	820-840	–	АА	> 5	3,6

Розроблене покриття має антибактеріальний ефект і відповідає всім вимогам, які пред'являються до захисних покриттів для водонагрівальної апаратури за DIN 4753, ДСТУ 3276 та ГОСТ 24788.

Розроблено технологічну схему одержання безґрунтових монофритних склоемалевих покриттів за порошковою електростатичною технологією (рис. 10).



Рисунок 10 - Технологічна схема одержання безґрунтового монофритного склоемалевого покриття за технологією ROESTA

Результати дослідно-промислових випробувань безґрунтового монофритного покриття Б 3 на лінії виробництва водонагрівачів (підприємство ТОВ «ДЗГ та ЕПА»), показали, що технологічні і експлуатаційні характеристики виготовлених виробів відповідають нормам та вимогам європейських стандартів, що пред'являються до водонагрівальної апаратури. Застосування складу Б 3 для отримання за технологією ROESTA безґрунтових хімічно-, термічно- і водостійких захисних покриттів дозволить отримати конкурентоспроможну продукцію європейського рівня якості, про що видано відповідний акт.

У **додатках** наведено акти випробувань розроблених фрит та покриттів на підприємствах «Емо Фрите», ТОВ «Новомосковський посуд» і ТОВ «ДЗГ та ЕПА», згідно з якими безґрунтові монофритні покриття, отримані на основі розробленої склоемалевої фрити Б 3, пройшли повний цикл випробувань експлуатаційних властивостей, відповідно до норм європейського стандарту DIN 4753 та відповідають нормам вимог, що пред'являються до емальованих виробів, які контактують з питною водою і харчовими продуктами, а також мають антибактеріальний ефект, про що свідчать відповідні акти і висновки.

ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи на основі теоретичних і експериментальних досліджень вирішено науково-практичну задачу, спрямовану на розробку безґрунтових монофритних склоемалевих покриттів для захисту сталевих ємностей водонагрівальної апаратури.

Основні висновки роботи:

1. Встановлено критеріальні параметри синтезу скломатриці – основи монофритних легкоплавких хімічно і водостійких покриттів: температура варки склоемалі $\leq 1300^{\circ}\text{C}$, ТКЛР $(80-120)^{\circ}\text{град}^{-1}$, поверхневий натяг $(280-310)^{\text{Н/м}}$, питомий електроопір скло порошоків $\geq 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, температура випалу склоемалевих покриттів $820 - 840^{\circ}\text{C}$.

2. Для синтезу скломатриці – основи обрано лужнобороалюмосилікатну систему. В обмеженій значеннями критеріальних параметрів області псевдопотрійної системи складів скломатриці $\text{RO} - \text{R}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, де $\text{RO} = \sum \text{CaO}, \text{BaO}$, $\text{R}_2\text{O} = \sum \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$ у співвідношенні $\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 1,5 : 1$, $\text{CaO} : \text{BaO} = 3 : 1$ і $\text{R}_2\text{O} : \text{RO} = 2 : 1$ обрано склад модельного скла МС 3 для отримання

мання на її основі склоемалевих покриттів за технологією POESTA із наступними структурними показниками $\psi_b = 1,63$, $f_{Si} = 0,32$, $APF = 1,625$.

3. Розроблено склади модельних фрит з використанням структурно-модифікуючих добавок та оптимізовано за показниками фізико-хімічних та технологічних властивостей. Обрано модельну фриту оптимального складу МФ 10 як основу безгрунтових монофритних хімічно- і термічностійких покриттів із наступними показниками: клас водостійкості фрит – III, клас хімічної стійкості покриття – AA, термостійкість склопокриття – 5 циклів.

4. Шляхом введення розробленого безнікелевого КАЗ в модельну фриту МФ 10 отримано серію (Б 1 – Б 10) безгрунтових монофритних хімічно- і термічностійких склоемалевих покриттів для сталевих ємностей водонагрівальної апаратури в інтервалі температур випалу 820 – 840 °С; з урахуванням результатів дослідження експлуатаційних характеристик обрано склад Б 3 із показниками: температура варки 1280 °С, питомий електроопір склоемалевого порошку – 10^{11} Ом·м, клас хімічної стійкості склоемалевого покриття AA, водостійкість покриття – 3,6 г/м², термостійкість покриття ≥ 5 циклів.

5. Проведено промислові та лабораторно-промислові випробування на підприємствах «Емо Фрите», ТОВ «Новомосковський посуд» та ТОВ «ДЗГ та ЕПА» та розроблено практичні рекомендації щодо використання результатів розробки. Встановлено відповідність показникам, нормованим європейським та вітчизняними стандартами для водонагрівачів і систем водопостачання, а також до емальованих виробів, що контактують з питною водою та харчовими продуктами, про що отримано відповідні акти і висновки.

6. Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей в курсах «Технологія стекол, емалей і ситалів побутового та будівельного призначення», «Емалі», «Спеціальні склоемалеві та склокомпозиційні покриття» НТУ «ХП».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Миронова Г.И. Проблемы защиты нагревательной аппаратуры от коррозии / О.В.Шалыгина, А.Ю. Бровин, Г.И. Миронова // Вісник Національного технічного університету «ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2011. – № 2 – С. 22 – 26.

Здобувачем проаналізовано проблеми захисту нагрівальної апаратури від корозії та методи її захисту.

2. Миронова Г.И. Разработка термостойких стеклоэмалевых покрытий для водонагревательной аппаратуры / О.В. Шалыгина, Л.Л. Брагина, Г.И. Миронова, Г.К. Воронов // Вісник Національного технічного університету «ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2011. – № 31, - С. 114 – 119.

Здобувачем розглянуто проблеми отримання захисних покриттів на внутрішніх сталевих баках з підвищеними показниками термічної і хімічної стійкості.

3. Миронова Г.И. Роль дисперсности порошков в формировании температуростойчивых покрытий / О.В. Шалыгина, Л.Л. Брагина, Г.И. Миронова,

Г.К. Воронов // Збірник наукових праць ПАТ «УКРНДІВОВГНЕТРИВІВ ім. А.С.Бережного». – Харків: Каравела. – 2011. – №111. – С. 231-238.

Здобувачем встановлено вплив гранулометричного складу порошків на якість захисних склоемалевих покриттів на сталі, що отримують за технологією POESTA.

4. Миронова Г.И. Влияние дисперсности стеклоэмалевых порошков при электростатическом нанесении на качество покрытий / О.В. Шалыгина, Л.Л. Брагина, Г.И. Миронова, В.З. Анненков, К.И. Куприяненко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск, 2012. – №1 – С. 158 – 161.

Здобувачем на основі аналізу принципів нанесення склоемалевих покриттів на сталь в електричному полі POESTA сформульовано основні вимоги до властивостей склоемалевих порошків.

5. Миронова Г.И. Термодинамическая оценка реакционной способности эмалевых расплавов / С.М. Логвинков, О.В. Шалыгина, Л.Л. Брагина, Н.А. Курякин, Г.И. Миронова // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2012. – № 32 – С. 129 – 136.

Здобувачем приведено розроблено термодинамічну модель для проведення розрахункової оцінки реакційної здатності емалевих фрит.

6. Миронова Г.И. Влияние структуры алюмоборосиликатных покрытий на ихнюю химическую та термическую стойкость / О. Шалигіна, Г. Миронова, Г. Воронов // Вісник Львівського університету. – Львів, 2012. – №53. – С.60-65.

Здобувачем проаналізовано вплив структури алюмоборосиликатних стекол на фізико-хімічні та експлуатаційні властивості склоемалевих покриттів на їхній основі.

7. Миронова Г.И. Определение водостойкости стеклофритт и защитных стеклоэмалевых покрытий для баков водонагревателей / Г.И. Миронова // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2014. – № 16 – С. 174 – 180.

Здобувачем в обмеженій значеннями критеріальних властивостей області, обраної лугобороалюмосиликатної системи, синтезовано серію модельних стекол – основи хімічно- і водостійких монофритних склоемалевих покриттів.

8. Миронова Г.И. Однофриттные безникелевые стеклоэмалевые покрытия, получаемые по технологии POESTA / О.В. Шалыгина, Л.Л. Брагина, Г.И. Миронова // Стекло и керамика. – М., 2014. – №6. – С.38-42.

Здобувачем розглянуто основні принципи порошкової електростатичної технології POESTA та подані вимоги щодо порошків та захисних склоемалевих покриттів.

9. Пат. 92279 Україна, МПК C03C 8/12. Склофрита для безгрунтового водостійкого емалевого покриття / Л.Л. Брагіна, О.В. Шалігіна, Г.І. Миронова, Г.К. Воронов, М.О. Курякін, О.П. Одинцова; заявник та власник Національний технічний університет «ХПІ». – № u201402164; заяв. 03.03.2014; опубл. 11.08.2014, Бюл. № 15.

Здобувачем обґрунтовано співвідношення компонентів у складі безгрунтового водостійкого емалевого покриття

10. Миронова Г.И. Проблемы синтеза антибактериальных стеклоэмалевых покрытий для внутренних баков электроводонагревателей / О.В.Шалыгина, Г.К.Воронов, Г.И. Миронова // Хімічні проблеми сьогодення: V Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, 14 - 17 березня 2011 р.: зб. тез доп. – Донецьк, 2011. – С.130.

Здобувачем проаналізовано проблеми синтезу антибактеріальних покриттів як захисних покриттів, що знаходяться в постійному контакті з питною водою.

11. Миронова Г.И. Исследование химической стойкости стеклоэмалевых покрытий для внутренних баков водонагревателей / И.А. Ткачева, Г.И. Миронова // Хімічні проблеми сьогодення: П'ята Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, 14 - 17 березня 2011 р.: зб. тез доп. – Донецьк, 2011. – С. 158.

Здобувачем проаналізовано вплив хімічного складу скломалевого покриття на його хімічну стійкість.

12. Миронова Г.И. Методы зашиту стальных баков водонагревателей от коррозии / И.О. Ткачева, Г.И. Миронова // Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: II Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, 23 – 24 марта 2011 г.: сб. тез докл. – Харьков, 2011. – С. 68

Здобувачем розглянуто методи зашиту стальных водонагревателей та проаналізовано їх ефективність.

13. Миронова Г.И. Зависимость эксплуатационных свойств защитных стеклоэмалевых покрытий от их структуры / О.В. Шалыгина, Г.К. Воронов, Л.Л. Брагина, Г.И. Миронова // Хімічні Каразінські читання: Третя Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, 18 – 21 квітня 2011 р.: сб. тез докл. – Харьков, 2011. – С. 24 – 26.

Здобувачем досліджено роль співвідношення склоутворюючих та модифікуючих сполук на фізико-хімічні властивості скломалевих покриттів.

14. Миронова Г.И. Антикоррозионные стеклоэмалевые покрытия / О.В. Шалыгина, Г.И. Миронова // Хімія та сучасні технології: V Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених, 22-24 квітня, 2011 р.: тези доп.– Дніпропетровськ, 2011. С.343.

Здобувачем досліджено можливість застосування скломалевих покриттів в якості ефективного, економічного та гігієнічного виду зашиту водонагревателей від корозії.

15. Миронова Г.И. Термостойкость защитных покрытий для водонагревательной аппаратуры / Л.Л. Брагина, О.В. Шалыгина, Г.К. Воронов, Г.И. Миронова // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Международ. научно-технич. конф., ОАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А.С. Бережного», 26 – 27 апреля 2011 года: тезисы докл. – Харьков, 2011.– С. 64–66.

Здобувачем визначено термічну стійкість розроблених скломалевих покриттів та проаналізовано її залежність від хімічного складу.

16. Миронова Г.І. Вплив структури алюмоборосилікатних склоемалей на їхню хімічну та термічну стійкість / О.В. Шалигіна, Г.К. Воронов, Л.Л. Брагіна, Г.І. Миронова // Львівські хімічні читання – 2011: Тринадцята наукова конференція, 28 травня – 1 червня 2011 р.: збірник наукових праць. – Львів, 2011. – С.125.

Здобувачем досліджено роль структурувальних SiO_2 , B_2O_3 , та Al_2O_3 та модифікувальних сполук на фізико-хімічні та експлуатаційні властивості захисних склоемалевих покриттів

18. Миронова Г.І. Хімічно та термостійкі склоемалеві покриття для нагрівальної апаратури / І.О.Ткачова, О.В. Шалигіна, Г.К.Воронов, Г.І. Миронова, С.М. Яїцький // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XIX Міжнародна науково-практична конференція, 01 – 03 червня 2011 р.: тези доп. – Харків, 2011 – С. 264.

Здобувачем розроблено склади хімічно- і термічностійких склоемалевих покриттів для захисту сталевих баків водонагрівальної апаратури, а також встановлено залежність експлуатаційних властивостей розроблених покриттів від їх структури.

19. Миронова Г.И. Исследование химической стойкости стеклоэмалевых покрытий для внутренних баков водонагревателей / И.А. Ткачева, О.В. Шалыгина, Г.И. Миронова // Инновационные материалы и технологи: Международная научно-практическая конференция, 11 – 12 октября 2011 г.: сб. тезисов докладов. – Белгород, 2011. – С. 211 – 215.

Здобувачем досліджено хімічну стійкість скло емалевих покриттів, які отримують за технологією POESTA, призначених для захисту внутрішніх баків водонагрівачів.

20. Миронова Г.И. Влияние структуры защитных стеклоэмалевых покрытий на их эксплуатационные свойства / Г.И. Миронова, О.В. Шалыгина // Химия и технология полимерных и композиционных материалов: Всероссийская молодежная научная школа, 26-28 ноября 2012 г.: сборник материалов. – Москва, 2012. – С. 351.

Здобувачем досліджено роль співвідношення склоутворюючих та модифікуючих компонентів на хімічну та термічну стійкість склоемалевих покриттів.

21. Миронова Г.И. Разработка состава стекломатрицы – основы химически-стойких легкоплавких эмалевых покрытий / О.В. Шалыгина, Г.И. Миронова, А.П. Одинцова // Новые химические технологии, защитные и специальные покрытия: производство и применение: Всероссийская научно-техническая конференция, октябрь 2013 г.: сборник статей. – Пенза, 2013. – С.101-103.

Здобувачем розроблено склад скломатриці в системі $\text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ із співвідношенням склоутворюючих та модифікуючих компонентів, що забезпечують регульовані показники фізико-хімічних властивостей склоемалей.

22. Миронова Г.И. Экологические проблемы в технологии эмалирования / О.В. Шалыгина, Г.И. Миронова, А.П. Одинцова // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 9-11 квіт-

ня 2014 р.: збірка тез доповідей. – м. Київ, 2014. – С. 174.

Здобувачем досліджено шляхи досягнення максимальних показників економічної і екологічної ефективності при виробництві емальованих виробів.

23. Миронова Г.И. Химически- и водостойкие стеклоэмалевые покрытия / Г.И. Миронова, О.В. Шалыгина // XI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 14-18 квітня 2014 р: збірка праць. – Харків: Ексклюзив, 2014. – С.29.

Здобувачем розроблено склад поліфункціональної склоемалевої фрити для отримання хімічно- і водостійких безгрунтових захисних покриттів на сталевих поверхнях водонагрівальної апаратури.

24. Миронова Г.И. Принципы синтеза безгрунтовых монофриттных защитных покрытий / О.В. Шалыгина, Г.И. Миронова, А.П. Одинцова // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Международ. научно-технич. конф., ОАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А.С. Бережного», 29-30 апреля 2014 г.: тезисы докладов. – Харьков: Каравелла, 2014. – С. 64–66.

Здобувачем розроблено основні принципи синтезу силікатних безгрунтових однофритних водостійких покриттів із заданими властивостями.

АНОТАЦІЇ

Миронова Г.І. Безгрунтові монофритні склоемалеві покриття для сталевих водонагрівачів. На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2015 р.

Дисертацію присвячено розробці безгрунтових монофритних легкоплавких хімічно і термічно стійких склоемалевих покриттів для ефективного захисту сталевих баків водонагрівачів, що отримуються за порошковою електростатичною технологією ROESTA. Створено основи синтезу (одержання) покриттів вказаного типу, згідно із якими розробляється скломатриця МС – основа із заданими фізико-хімічними властивостями, на основі якої отримується склоемалева фрита шляхом введення в оптимізований склад МС комплексного активатору зчеплення (КАЗ) та структурно-модифікуючих добавок (СМД), які забезпечують стабілізацію досягнутої структури і властивостей скломатриці. Встановлено межі значень структурних факторів $\psi_b = 1,5 - 1,65$, $f_{Si} = 0,3 - 0,35$ та $APF = 1,55 - 1,68$, які визначають ефективну концентрацію модифікаторів N_4 , на рівні 90 %, що обумовлює максимально міцний каркас скломатриці-основи в системі R_2O (Na_2O+K_2O) – RO ($CaO+BaO$) – $Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ і заданий рівень її структурно-залежних експлуатаційних властивостей за рахунок встановлених співвідношень склоутворювачів і модифікаторів. Визначено склад, функціональна роль і оптимальні кількості СМД, а саме, мол. %: $ZrO_2=1,5$, $TiO_2=1,5$, $Al_2O_3=1,5$,

$ZnO=1,5$, в складах склоемалевих фрит, які забезпечують стабілізацію структури і властивостей скломатриці і компенсують дію КАЗ як компоненту, що знижує структурну міцність склофрит. Встановлено склад і співвідношення компонентів безнікелевого КАЗ, які забезпечують найбільшу міцність зчеплення покриття зі сталеву основою 1-2 бали при знижених температурах випалу $820 - 840^{\circ}C$ за рахунок підвищення корозійної активності розплаву при збереженні структурної міцності склоемалі та заданого рівня фізико-хімічних властивостей.

Ключові слова: порошкова електростатична технологія, захисні покриття, силікати, склоемаль, скломатриця, структурна міцність, структуроутворення, хімічна стійкість, термічна стійкість, комплексний активатор зчеплення.

Миронова Г.И. Безгрунтовые монофриттные стеклоэмалевые покрытия для стальных водонагревателей. На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2015 г.

Диссертация посвящена разработке безгрунтовых монофриттных легкоплавких химически- и термически стойких стеклоэмалевых покрытий для эффективной защиты стальных баков водонагревателей, которые получают по порошковой электростатической технологии POESTA. Созданы основы синтеза (получения) покрытий указанного типа, согласно с которыми разрабатывается стекломатрица МС – основа с заданными физико-химическими свойствами, на основе которой получают стеклоэмалевую фритту путем введения в оптимизированный состав МС комплексного активатора сцепления (КАС) и структурно-модифицирующих добавок (СМД), которые обеспечивают стабилизацию достигнутой структуры и свойств стекломатрицы. Установлены пределы значений структурных факторов $\psi_b = 1,5 - 1,65$, $f_{Si} = 0,3 - 0,35$ и $APF = 1,55 - 1,68$, которые определяют эффективную концентрацию модификаторов N_4 , на уровне 90 %, что обуславливает максимально прочный каркас стекломатрицы-основы в системе $R_2O (Na_2O+K_2O) - RO (CaO+BaO) - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ при следующем соотношении $Na_2O:K_2O = 2:1$ и $CaO:BaO = 3:1$, $R_2O:RO = 2:1$. и заданный уровень ее структурно зависимых эксплуатационных свойств за счет установленных соотношений стеклообразователей и модификаторов. С шагом в 5 % получена серия из 8 экспериментальных составов модельных стекол, находящихся внутри области оптимума составов стекломатрицы. Проведены исследования структуры модельных стекол, характеристик их плавкости и эксплуатационных характеристик, на основании которых выделен состав стекол МС 3, значения свойств которого в наибольшей степени соответствуют заданным пределам критериальных параметров. Определен состав, функциональная роль и оптимальные количества СМД, а именно, мол. %: $ZrO_2=1,5$, $TiO_2=1,5$, $Al_2O_3=1,5$, $ZnO=1,5$, в составах стеклоэмалевых фритт, которые обеспечивают стабилизацию структуры и свойств стекломатрицы и компенсируют действие КАС как компонента, который снижа-

ет структурную прочность стеклофритт. Установлен состав и соотношение компонентов безникелевого КАС, которые обеспечивают наибольшую прочность сцепления покрытия со стальной основой 1-2 балла при пониженных температурах обжига 820 – 840 °С за счет повышения коррозионной активности расплава при сохранении структурной прочности стеклоэмали и заданного уровня физико-химических свойств.

Ключевые слова: порошковая электростатическая технология, защитные покрытия, силикаты, стеклоэмаль, стекломатрица, структурная прочность, структурообразование, химическая стойкость, термическая стойкость, комплексный активатор сцепления.

Myronova H.M. Direct-on monofrit vitreous enamel coatings for steel water heaters. Manuscript.

Thesis for the Candidate of Technical Sciences Degree in specialty 05.17.11 – Technology of refractory nonmetallic materials. – National Technical University “Kharkiv Politechnical Institute”, Kharkiv, 2015.

Thesis is dedicated to development of direct-on monofrit low-melting chemical and thermal resistant vitreous enamel coatings obtained by powder electrostatic technology POESTA for effective protection of steel tanks of water heaters. Bases of synthesis of the coatings of this type have been created, according to which the glass matrix MS with preset physico-chemical properties was developed and was used as the base for vitreous enamel frit obtained by introduction of complex adherence activator (CAA) and structure modifying additives (SMA), providing stabilization of achieved structure and properties of glass matrix, into optimized composition of MS. Limits of values of structure factors $\psi_B = 1,5 - 1,65$, $f_{Si} = 0,3 - 0,35$ and $APF = 1,55 - 1,68$ has been established, which set the effective concentration of modifiers N_4 to the amount of 90 %, which provides maximally strong network of base glass matrix on the base of R_2O (Na_2O+K_2O) – RO ($CaO+BaO$) – Al_2O_3 – B_2O_3 – SiO_2 system and preset level of its structure-dependent performance properties by preset ratios of network formers and modifiers. Composition, functional role and optimal quantities of SMA, namely, mol. %: $ZrO_2=1,5$, $TiO_2=1,5$, $Al_2O_3=1,5$, $ZnO=1,5$, in the compositions of vitreous enamel frits has been determined, which provide stabilization of structure and properties of glass matrix and compensate the action of CAA as a component decreasing structure strength of glass frits. Composition and ratio of the components of nickel-free CAA have been established, which provide the maximal adherence strength with steel substrate of 1-2 points at decreased firing temperatures of 820 – 840 °С by increasing corrosive activity of the melt and preserving structural strength of vitreous enamel and preset level of physico-chemical properties.

Keywords: powder electrostatic technology, protective coatings, silicates, vitreous enamel, glass matrix, structural strength, structure formation, chemical resistance, thermal resistance, complex adherence activator.



