

ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

УДК 666.291.5:666.293.522

НАУМЕНКО СВІТЛАНА КРИЇВНА

БЕЗЪТОРИСТІ ТИТАНОВІ ЕМАЛІ

05.17.11 - Технологія силікатних та тугоплавких
неметалевих матеріалів

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дніпропетровськ 1983



10 д.т. 74

Робота виконана на кафедрі хімічної технології кераміки та скла Дніпропетровського хіміко-технологічного інституту.

Науковий керівник - доктор технічних наук,
професор БІЛИЙ ЯКІВ ІВАНОВИЧ

Офіційні опоненти - доктор технічних наук, професор
Смельянов Б. М.
кандидат технічних наук, доцент
Плем'янніков М. М.

Ведуча організація - Новомосковський трубний завод

Захист відбудеться "17" травня 1993 року в 14³⁰ годин на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 068.14.06 при Київському політехнічному інституті (252056, Київ-56, проспект Перемоги, 37).

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці інституту.

Автореферат розісланий "16" квітня 1993 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради,
кандидат технічних наук,
професор

Круглицька В. Я.

АНОТАЦІЯ

Дисертаційна робота присвячена розробці нового типу титанових емалей з пониженою температурою наплавлення (до 800°C), що не вміщують токсичних компонентів.

З метою одержання легкоплавких безфтористих титанових емалей були проведені дослідження стекол натрійборосилікатної системи як основи для синтезу вказаних емалей, а також впливу окремих компонентів на властивості дослідних фрит та покриттів.

На основі результатів роботи синтезовані безфтористі титанові емалі, що оплаваються при $780-800^{\circ}\text{C}$ і відповідають вимогам до господарсько-побутових виробів. Розроблені емалі випробувані в промисловості і впроваджені на ряді заводів по виробництву газової апаратури.

Автор захищає:

- результати експериментальних досліджень областей склоутворення та властивостей стекол в багатоконпонентних боросилікатних системах;

- закономірності зміни властивостей від хімічного складу безфтористих титанвміщуючих стекол та емалей;

- особливості будови дослідних стекол та покриттів по даним ІК-спектроскопії, термографічного, рентгенофазового і електронномікроскопічного досліджень;

- склад та технологію одержання легкоплавких безфтористих титанових емалей, придатних для нанесення на сталіні вироби шлікерним і електростатичним способами.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність проблеми. Сталіні емальовані вироби на основі покривних титанових емалей широко використовуються в упорядженні житла, промислових, медичних та інших споруд. Титанові емалі мають істотний недолік - вміщують значну кількість токсичних, екологічно шкідливих сполук (до 10%).

методикам.

Структурні дослідження емалевих стекол виконували на установках:

- дериватографі Q-1500 системи Ф.Паулік, І.Паулік і Л.Ердеї;
- мікроскопі ЕВМ-1001 методом реплік;
- спектрофотометрі МК-20 в діапазоні частот 400-1600 см.⁻¹;
- рентгенодифрактометрі типу ДРОН-5.

Кристалізацію здібність стекол та емалей вивчали політермічним методом в градієнтній печі в інтервалі температур 400-900°C.

При побудові діаграм типу склад-властивості використовували симплекс-решітчасті плани.

Наукова новизна роботи. Визначена можливість склоутворення при понижених температурах (1250-1280°C) в вибраних областях систем: $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$; $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ при концентрації (тут і далі % і частки масові): Na_2O 10,0-50,0; B_2O_3 10,0-60,0; Al_2O_3 2,0-6,0; SiO_2 30,0-80,0; TiO_2 0-21,0; ZrO_2 0-4,5; P_2O_5 2,0-6,0.

Виявлені закономірності зміни фізико-хімічних властивостей як від співвідношення вказаних компонентів, так і від природи та кількості додатково введених оксидів Li_2O , K_2O , MgO і CaO ; відзначено взаємозв'язок цих властивостей з координаційним станом бору.

Показано, що в присутності TiO_2 до 21; Al_2O_3 до 4 та MgO до 0,5 % в базових натрієборосилікатних стеклах має місце найширша температурна область їх тонкодисперсної об'ємної кристалізації, що сприяє високій покривності емалевих покриттів та стабільності білого кольору.

Спектральними дослідженнями виявлено, що чистота кольору титанвміщуючих емалевих покриттів залежить як від кислотно-основних властивостей емалевого розплаву, так і від температури випалу склоемалевого шару.

Встановлено, що введення в досліджувані стекла з пониженим вмістом B_2O_3 оксидів Al_2O_3 (4%), P_2O_5 (2%), MgO

CaO 0,5%, CaO 0,45%, або Li_2O і K_2O замість Na_2O 1,5 і 4,5% відповідно) визиває проявлення ліквіації в розплавах.

В результаті комплексних досліджень одержані емалеві покриття з температурним інтервалом випалювання 740–820°. Визначені оптимальні умови кристалізації розроблених емалей при їх термічній обробці. Показано, що введення при помелі легкоплавких безфтористих титанових фрит таких електролітів як амонія і натрія молібденовокислий, натрія азотнокислий сприяє покращенню оптичних та колірних характеристик покриттів.

Новизна складу легкоплавких безфтористих титанових емалей захищена авторськими свідоцтвами (див. список публікацій).

Практичне значення роботи. Синтезовано нові легкоплавкі безфтористі титанові емалі для сталі з температурою випалу 740–820°C, які характеризуються високими коефіцієнтами дифузного (83–85% та дзеркального відбиття (82–85% , достатньою хімічною стійкістю (0,08–0,09 см³/г). Визначено технологічні параметри їх варки, одержання шлікерів та покриттів.

Розроблені емалі пройшли успішні випробування в умовах виробництва емальованих виробів на заводах Дальногорська, Волгограда, Волжська, Мінська, Бреста, Дніпропетровська; вони впроваджені у виробництво.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на II конференції молодих вчених хімічних факультетів РІП і ЛДУ (Рига, 1987), IX наукових читаннях (Белгород, 1987), науковій нараді "Жаростійкі покриття для сталі на основі безфтористих силікатних емалей" (Ленінград, 1987), Всесоюзній науково-технічній нараді "Стан та перспективи розвитку емальованого устаткування, його виробництва і експлуатації" (Полтава, 1987), Всесоюзній науковій нараді "Антикорозійні склоемалеві покриття" (Тбілісі, 1988), республіканському семінарі "Впровадження в виробництво та будівництво прогресивних будівельних матеріалів" (Київ, 1989), II Всесоюзній нараді "Будова, властивості та застосування фосфатних і халькогенідних

стекол" с Рига, 1990, В. союзнія науково-технічні конференції "Перспективні напрямки розвитку науки і технології силікатних та тугоплавких неметалевих матеріалів" с Дніпропетровськ, 1991.

Публікації. По темі дисертації опубліковано 10 праць, одержано 2 авторських свідоцтва.

Об'єм та структура дисертації. Дисертація складається з вступу, огляду літератури, методів дослідження, розділів експериментальної частини, виробничих випробувань розроблених емалей, основних висновків та додатків. Вона викладена на 200 сторінках машинописного тексту, включає 52 рисунки, 35 таблиць. Список використаної літератури включає 204 найменування праць вітчизняних та зарубіжних авторів.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Розробка легкоплавких безфтористих титанових емалей як антикорозійних покриттів для виробів господарського побутового призначення є актуальною задачею, рішення якої дозволить підвищити якість емальованих виробів та знизити їх собівартість, а також зменшити кількість шкідливих викидів в атмосферу при їх виготовленні.

Серед відомих безфтористих титанових емалей окремі їх склади багатоконпонентні, деякі вміщують дорогі і токсичні сполуки і тому не знаходять практичного використання.

Аналіз складу титанвміщуючих емалей, що використовуються для одержання білих склопокриттів, свідчить, що базовими для їх синтезу є стекла системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$. Значна різниця хімічних складів базових стекел багатьох відомих титанових емалей, зосереджених в чотирьох областях концентраційного трикутника с рис.1, обумовлює відмінність їх фізико-хімічних властивостей, призначення та температуру оплавлення заглиблених покриттів. Область базових складів фторвміщуючих і безфтористих титанових емалей обмежена такими концентраціями основних компонентів (%): Na_2O 15-20; V_2O_5 25-40; SiO_2 20-55.

Враховуючи відомі залежності координати бору

Від хімічного складу, структури аніонної сітки і в'язкості розплавів боросилікатних стекол виникла необхідність дослідження склоутворення вказані області системи при знижених температурах плавлення шихт з метою наступного синтезу легкоплавких безфтористих титанових емалей.

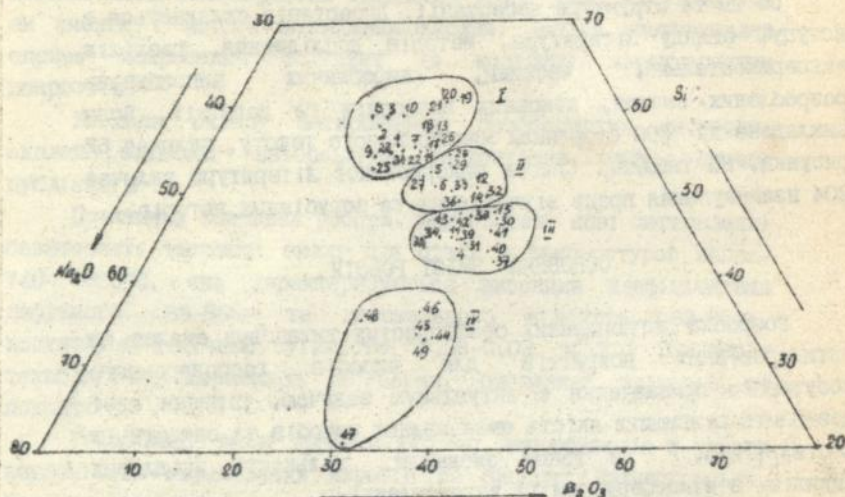


Рис. 1. Области складу базових боросилікатних стекол титанових емалей

Склоутворення в досліджуваній області системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ вивчалось шляхом термообробки шихт при 1250°C протягом 60 хвилини. Вибір такого режиму обумовлений технологією одержання легкоплавких безфтористих емалей. Одержано стекла з різним ступенем проплавленості, заглушеності і кольорових відтінків. Дослідні стекла спочатку піддавали дослідженню на схильність їх до кристалізації при температурі 750°C , яка планувалась як оптимальна для випадку легкоплавких безфтористих титанових емалей. Встановлено, що всі експериментальні стекла не

схильні до грубої кристалізації навіть при тривалій витримці (60 хв.).

Враховуючи одержані дані, для наступних досліджень були вибрані стекла, склад яких обмежено концентраціями оксидів с_ю: Na₂O 10-40; SiO₂ 40-55 і B₂O₃ 25-40. Взято два базових скла з різним співвідношенням складоутворюючих оксидів B₂O₃ і SiO₂ та модифікатора Na₂O (табл. I), що відрізняються

Таблиця I

Хімічний склад с_ю та властивості базових
стекел і покриттів

Компоненти і властивості	I серія	II серія
SiO ₂	40	49,3
B ₂ O ₃	40	28,3
Na ₂ O	20	22,4
Na ₂ O/B ₂ O ₃	5,62	0,90
B ₂ O ₃ /SiO ₂	0,85	0,49
[BO ₄]/[BO ₃]	1,13	1,58
TKLP, α·10 ⁷ , град ⁻¹	97,2	94,2
TIP, °C	555	570
Водостійкість, см ³ /г	33,82	15,48
Коефіцієнт дзеркального відбиття склопокриття (КД _з В), %	43	54
Коефіцієнт дифузного відбиття склопокриття (КД _д В), %	70	70

координаційним станом катіону B³⁺ в стеклах і впливом його на міцність зв'язку іонів в аніонній сітці стекел. Це визвало інтерес до встановлення залежності властивостей більш складних емалевих стекел від типу і кількості введених в них різних компонентів.

Діоксиди титану та цирконію вводили в дослідні стекла зверх 100 % в кількості відповідно 0-2I и 0-4,5 ч. концентрацію глушильних речовин вибирали з врахуванням їх вмісту в промислових емалях і впливу на в'язкість розплаву.

Дослідження склоутворення, кристалізаційної здібності, структури стекол дозволили встановити, що навіть при максимальній кількості діоксиду титану, кристали його практично не виділяються в стеклах серії II з меншим вмістом борного ангідриду (28,3%); значна кристалізація TiO_2 має місце в стеклах серії I з більшою кількістю V_2O_5 (40%). В стеклах, що вміщують ZrO_2 , глишіння їх проявляється слабо (рис.2). Рентгенофазовим аналізом встановлено, що головною кристалічною фазою в термоброблених стеклах є рутил.

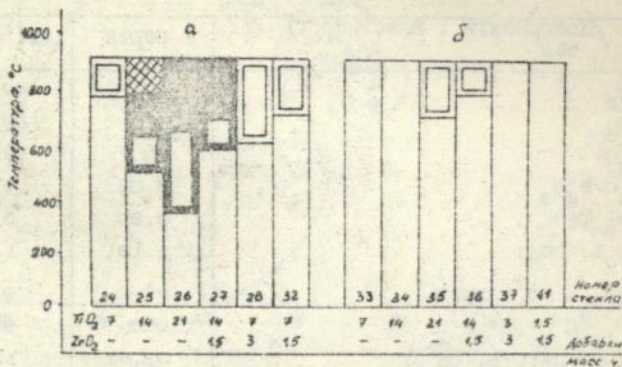






Рис.2. Кристалізаційна здібність дослідних стекол:
а) I серії; б) II серії

-  - кристалічна корка;
-  - об'ємна кристалізація білого кольору;
-  - об'ємне глишіння з жовтим або сіро-жовтим відтінком;
-  - передглишіння темносинього кольору.

Дані фізико-хімічних властивостей стекол та оптичних характеристик покриттів показали, що основою для одержання безфтористих титанових емалей можуть бути лише стекла з максимальним глишінням, що вміщують с%: Na_2O 16,5-18,5; V_2O_5 23,5-33,1; SiO_2 33,1-40,7; TiO_2 16,5-17,3. Основні

властивості цих стекол і покриттів характеризуються такими величинами: ТКЛР $(82,5-88,9) \cdot 10^{-7}$ град⁻¹; ТТР 540-570°C; розтічність 24,4-32,3 мм (при 300°C); КДВ 77-82% и КД₃В 55-57%.

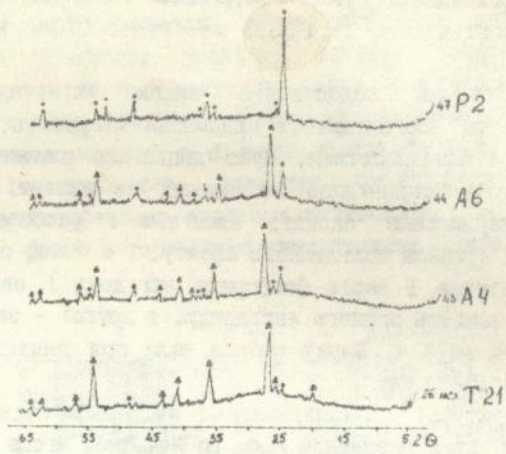
Враховуючи недостатньо високу хімічну стійкість склофрит та необхідність одержання покриттів з заданими оптичними властивостями, було доцільним вивчення дії ряду компонентів, сприятливо впливаючих на вказані властивості титанових емалей: оксидів алюмінію і фосфору, магнію і кальцію, а також полілужного ефекту.

В стекла І серії фосфорний ангідрид і оксид алюмінію вводили замість борного ангідриду, а другої - зверх 100 ч. в кількості до 6 ч. Варку стекол вели при температурі 1250°C протягом 45-60 хв.

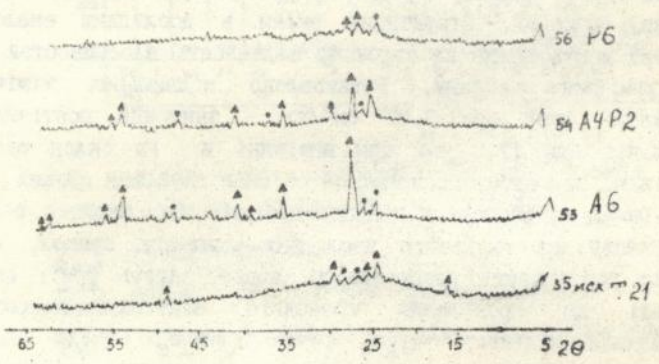
Структурні дослідження експериментальних стекол показали, що з введенням P_2O_5 до 2 ч. має місце зміцнення їх кремнекисневого каркасу та виділення кристалів TiO_2 у вигляді анатазу. З введенням в базові стекла Al_2O_3 утворюється практично рівна кількість кристалів рутилу та анатазу (рис.3). Структурні зміни в дослідних емалевих стеклах мають вплив на характер залежності властивостей від їх хімічного складу. Встановлено підвищення хімічної стійкості фрит (до $3,07 \text{ см}^3/\text{г}$) і зниження розтічності розплавів (до 17,5 мм) при введенні в їх склад оксиду алюмінію. При цьому посилюється об'ємне глушіння стекол.

Оксид же фосфору в кількості більше 2ч. визиває тільки поверхнову кристалізацію дослідних емалевих стекол, мало змінює розтічність розплавів та водостійкість фрит; емалі схильні до проявлення кремового відтінку покриття. Оптимальна кількість Al_2O_3 (4ч.) і P_2O_5 (2ч.) в складі дослідних стекол дають можливість одержати легкоплавкі безфтористі титанові склопокриття з високими показниками оптичних (КД₃В 63%, КДВ 80-82%) та якісних характеристик.

Для дослідження впливу MgO і CaO були взяті стекла на основі складів, %: І серія I (M43) SiO_2 -33,1; V_2O_5 -29,1; Na_2O -16,3; TiO_2 -17,3; Al_2O_3 -4,0; II серія I (M54) SiO_2 -33,4; V_2O_5 -22,1; Na_2O -17,4; TiO_2 -16,4; Al_2O_3 -3,75;



a



b

Рис.3. Рентгенограмми дослідних стекол Іса і ІІсб серія з добавками Al_2O_3 і P_2O_5 : ▲ - рутил; • - анатаз
А - Al_2O_3 ; Р - P_2O_5 ; Т - TiO_2 .

P_2O_5 - 1,95 з оптимальною концентрацією Al_2O_3 та наявністю в одному з них фосфорного ангідриду. В дослідні стекла вводили 0,5-1,5 ч. MgO або 0,15-0,45 ч. CaO . Виявлено, що ці оксиди сприяють зміцненню структурної сітки скла. Рентгенофазовим та електронномікроскопічним дослідженнями стекел обох серій виявлено перевагу глушильної фази в формі рутиду при введенні як MgO , так і CaO .

Зі структурними особливостями вказаних стекел узгоджується і зміна їх фізико-хімічних властивостей (табл. 2). Крім того, виходить, що в стеклах першої серії

Таблиця 2

Властивості дослідних стекел

Номер скла	Концентрація добавок, ч.		Властивості			
	MgO	CaO	ТКМР $\alpha \cdot 10^7$, град ⁻¹	ТТР, °С	Водостійкість, см ³ /г	Розтічність при 800°С, мм
I серія						
43	-	-	77,6	558	4,57	18,0
60 ^{вих}	0,5	-	83,2	550	4,29	20,0
61	1,0	-	82,8	548	3,62	22,5
62	1,5	-	82,2	552	3,41	28,0
63	1,0	0,15	81,9	551	4,18	20,5
64	0,5	0,3	79,5	555	4,09	19,0
65	-	0,45	79,8	550	3,91	17,5
66	-	0,3	85,1	550	3,05	20,0
67	-	0,15	84,4	555	4,28	25,0
68	0,5	0,15	82,8	552	4,03	25,5
II серія						
54 ^{вих}	-	-	83,7	565	0,97	18,5
69	0,5	-	90,9	552	0,81	24,5
70	1,0	-	87,5	558	0,64	25,0
71	1,5	-	86,3	560	0,44	26,5
72	1,0	0,15	89,9	558	0,53	22,0
73	0,5	0,3	94,8	561	1,18	21,9
74	-	0,45	84,3	564	0,82	22,0
75	-	0,30	87,4	570	0,92	21,0
76	-	0,15	88,1	568	1,09	20,0
77	0,5	0,15	86,9	562	0,88	20,5

можна спостерігати розширення області об'ємного глушіння при максимальних добавках CaO , однак при цьому і з'являється жовтий відтінок склошару, що свідчить про виділення більш крупних кристалів TiO_2 в формі рутилу. Добавки MgO визивають об'ємне глушіння скла з молочно-білим відтінком, але в вузькому температурному інтервалі. В стеклах другої серії введення досліджуваних оксидів сприяє об'ємному глушінню з темножовтим відтінком, причому кальційвміщуючі стекла втрачають блиск; має місце зарухання поверхні в інтервалі температур 740-800°C.

Встановлено вплив лужноземельних оксидів і на оптичні властивості емалевих покриттів. Магнійвміщуючі покриття з до 1,5 ч. MgO мають хороші заглушеність та блиск коефіцієнт дзеркального відбиття складає 58%. Добавка CaO погіршує якість склошару (знижується блиск до 45%, а білизна до 75%). В зв'язку з цим для наступних досліджень були вибрані емалі без CaO з малими добавками MgO .

Вплив полілужного ефекту на фізико-хімічні властивості дослідних емалевих стекел та оптичні характеристики покриттів досліджували при частковій заміні Na_2O на Li_2O і K_2O стеклах M60 і B9 в кількості відповідно 0,5-1,5 і 1,5-4,5ч. Експериментально встановлено, що оксиди літію і калію покращують розтічність безфтористих емалевих стекел. Літійвміщуючі стекла є більш стійкими до вилужування у воді (0,58 $\text{cm}^3/\text{г}$) ніж калійвміщуючі (0,73 $\text{cm}^3/\text{г}$). Дослідження кристалізаційної здібності показало, що в стеклах з підвищеним вмістом борного ангідриду при введенні оксиду літію область об'ємної кристалізації розширюється, зміщуючись в сторону більш низьких температур (470-480°C). Оксид калію зменшує область об'ємного глушіння, підвищує температуру початку кристалізації до 590°C. При сумісному введенні лужних оксидів спостерігається широка область глушіння стекел (450-740°C). В стеклах з меншим вмістом V_2O_5 (на основі стекла M69) введення оксиду калію в кількості до 1,5ч. визиває об'ємну кристалізацію в інтервалі температур 555-800°C, а зі збільшенням його концентрації до 4,5ч. ця область звужується (650-720°C). Добавка оксиду літію в ці

емалеві стекла сприяє розширенню області кристалізації (510-750°C). Широкий температурний інтервал гдушіння стекл спостерігається при концентрації K_2O 1,5 і Li_2O 0,5ч. і обмежується температурами 550-820°C.

Структурні зміни стекл, обумовлені частковою заміною Na_2O на Li_2O і K_2O , впливають на оптичні характеристики одержаних покриттів. Відзначено, що літійвміщуючі покриття мають високий коефіцієнт дзеркального відбиття (80-87%), підвищений ступінь гдушіння (КДВ=80-85%), понижену температуру оплавлення (760°C). При введенні оксиду калію більш 1,5% проявляється на покритті сірий відтінок, підвищується температура випаловання до 800°C та зменшується коефіцієнт дзеркального відбиття склошару до 50%.

Експериментальні дані дозволили встановити позитивну дію полілужного ефекту на властивості безфтористих титанових емалей. При розробці такого типу емалей доцільно вводити Li_2O і K_2O не більш 1,5%.

В результаті проведених досліджень вибрані кращі емалі (табл.3). Покриття на їх основі макт понижену температуру випалу (740-780°C), високі коефіцієнти дифузного (82-83%) і дзеркального (62-64%) відбиття.

Таблиця 3

Хімічний склад синтезованих емалей, %

Номер емалі	SiO_2	B_2O_3	TiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	P_2O_5	MgO
I27	40,8	24,0	18,0	3,0	13,0	1,6	2,5	1,6
I64	36,0	20,7	18,0	5,2	14,8	1,8	4,5	1,2

Дослідження по впливу шихтового складу (спиродри та кількості борвміщуючих матеріалів, а також наявність окислювача) і режиму варки (температури і тривалості) на властивості емалевих стекл та покриттів дали можливість встановити, що борний ангідрид доцільно вводити в шихту емалі I64 двома видами сировинних матеріалів - бурюю кристалчною і борною кислотою при вмісті 3-6 ч. селітри

натрієвої. Варку стекол слід проводити при температурі не вище 1280°C , що забезпечує хорошу ступінь розплавленості емалі, її однорідність та високу щільність покриттів.

Вивченням впливу електролітів на якісні характеристики покриттів виявлено, що натрій або амонія молібденовокислий, натрій азотнокислий сприятливо діють як на технологічні параметри шликерів, так і на властивості покриттів: легкоплавкість, температурний інтервал стабільності оптичних характеристик, якість емалевого шару.

Розроблені легкоплавкі безфтористі титанові покриття широко випробувані в виробництві при емалюванні деталей газової апаратури шликерним і порошковим електростатичним методами на заводах Волгограда, Дніпропетровська, Бреста та інших.

Варку емалей здійснювали в обертових емалеплавильних печах періодичної дії різної місткості при температурах $1250-1280^{\circ}\text{C}$ протягом 2ч 20хв. з наступною мокрою грануляцією розплав. Емалеві покриття на основі синтезованих легкоплавких безфтористих титанових емалей випалювали в інтервалі температур $780-820^{\circ}\text{C}$. Хімічна і термічна стійкість, механічна міцність покриттів відповідають вимогам стандарту. По оптичним показникам експериментальні емалі не поступаються фторвміщуючим.

Розроблені емалі захищені авторськими свідоцтвами і впроваджені на заводах по виробництву газової апаратури, забезпечуючи хорошу якість виробів, економію електроенергії та охорону навколишнього середовища.

ВИСНОВКИ

І. Експериментально визначені області склотворення в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$; $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ при пониженні температури ($<1250^{\circ}\text{C}$), вибрано і обґрунтовано склад базових стекол (Na_2O 10-40; SiO_2 40-70; B_2O_3 20-50%) для синтезу титанвміщуючих покриттів; виконані дослідження їх фізико-хімічних властивостей.

2. Встановлено вплив основних глушільних речовин SiO_2 і ZrO_2 на властивості натріяборосилікатних стекол різної кислотності. Методом рентгенофазового аналізу виявлена природа кристалічних фаз, що виділяються при глушінні легкоплавких безфтористих титанвміщуючих емалей; відзначено співіснування двох кристалічних фаз діоксиду титану - рутилу і анатазу, що забезпечує високе заглушення склашару з різним ступенем білизни.

На основі аналізу експериментальних та літературних даних вибрана область легкоплавких базових емалевих стекол: Na_2O 16,6-18,6; B_2O_3 26,5-33,1; SiO_2 33,1-40,7; TiO_2 16,6-17,6.

3. Вивченням впливу оксидів алюмінію і фосфору на зміну властивостей безфтористих титанвміщуючих емалей показано, що оптимальна кількість Al_2O_3 <4% і P_2O_5 <2% забезпечує одержання емалевих покриттів з високими показниками оптичних та якісних характеристик.

4. Електронномікроскопічним та рентгенофазовим дослідженнями виявлено механізм глушіння легкоплавких безфтористих титанових емалей, що базується на сполученні явищ мікролікації стекол і об'ємної тонкодисперсної кристалізації діоксиду титану.

5. Встановлена необхідність введення в практичний склад легкоплавких безфтористих титанових емалей оксиду магнію <1,5% для одержання склопокриттів з достатньою розтічністю, хімічною стійкістю, заглушеністю та розширеною областю об'ємної кристалізації.

6. Відзначено, що зниження температури оплавлення емалевого покриття, підвищення його заглушення, білизни та блиск покращенню хімічної стійкості безфтористих титанвміщуючих фритг сприяє позитивна дія полідумного ефекту при вмісті Li_2O і K_2O до 1,5%.

7. Розроблено легкоплавкі безфтористі титанові емалі, які відрізняються від відомих підвищеними температурним коефіцієнтом лінійного розширення $(90-95) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ і розтічністю <38-40,5мм), пониженою температурою початку розм'якшення <520-555°C); вони забезпечують одержання

емалевих покриттів в температурному інтервалі випалу 740-820°C з хорошими якісними показниками, за умовністю, температурним інтервалом стабільної білизни 80-80°C, високими коефіцієнтами дзеркального (80-85%) та дифузного (80-86%) відбиття.

8. Виявлено ефективний вплив на підвищення білизни і стабільності кольорних характеристик легкоплавких безфтористих титанових склопокриттів електролітів: натрію або амонію молібденовокислого, натрію азотнокислого, калію хлористого по О,Іч.

9. Лабораторними та промисловими дослідженнями відпрацьовані оптимальні температури варки (1250-1300°C) і випалу (740-820°C), синтезованих легкоплавких безфтористих титанових емалей. Розроблені емалі широко випробувані в промисловості при їх нанесенні шлікерним та порошковим електростатичним методами і впроваджені на Дніпропетровському, Волгоградському, Брестському та інших заводах газової апаратури.

Основний зміст дисертації викладено в таких роботах:

1. Исследования по синтезу бесфтористых титановых эмалей /Пономарчук С.М., Баринаова С.Ю., Белый Я.И. //Вопросы химии и химической технологии. - Харьков: Вища школа. - 1987. - С.84.
2. К вопросу улучшения химической устойчивости бесфтористой титановой эмали /Белый Я.И., Баринаова С.Ю. Пономарчук С.М. //Состояние и перспективы развития эмалированного оборудования, его производство и эксплуатация: Тез. докл. Всесоюзного научно-технического совещания. - М., 1987. - С. 81-82.
3. Легкоплавкие бесфтористые титановые эмали для газовых плит /Баринаова С.Ю., Пономарчук С.М., Белый Я.И. // II конференция молодых ученых химических факультетов РПИ и ЛГУ: Тез. докл. - Рига, 1987. - С.83.
4. Легкоплавкие титановые эмали для стали, не содержащие токсичных фторидов /Баринаова С.Ю., Пономарчук С.М., Белый Я.И.//Ускорение научно-технического прогресса в

промышленности строительных материалов и строительной индустрии: Тез. докл. Всесоюзной конференции, - Белгород, 1987. - С. 42.

5. Безфтористые титановые стеклопокрытия для стали /Пономарчук С.М., Белья Я.И., Науменко С.Ю. // Внедрение в производство и строительство прогрессивных строительных материалов: Тез. докл. Всесоюзного научно-технического совещания. - Ровно, 1990. - С. 164-165.
6. Исследование фосфоралюмосодержащих стекол для синтеза легкоплавких безфтористых титановых эмалей /Науменко С.Ю., Белья Я.И., Пономарчук С.М. // Структура, свойства и применение фосфатных, фторидных и халькогенидных стекол, Рига, 1990. - С. 125.
7. А.с. 1366487 «СССР» МКИ С 03 С 8/08. Эмалевое покрытие /Я.И. Белья, С.М. Пономарчук, А.П. Козлова, С.Ю. Барина, Л.С. Сердюк. - опубл. в БИ, 1988, №2.
8. А.с. 1596807 «СССР», МКИ С 03 С 8/08. Эмаль /Я.И. Белья, С.М. Пономарчук, С.Ю. Науменко и др. - опубл. в БИ, 1990, №36.
9. Исследование свойств безфтористых титановых эмалей в зависимости от содержания TiO_2 , V_2O_5 и Al_2O_3 /Науменко С.Ю., Пономарчук С.М. // Перспективные направления развития науки и технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов: Тез. докл. Всесоюзной научно-технической конференции. - Днепропетровск, 1991. - С. 126.
10. Влияние шихтового состава и режима варки безфтористой титановой эмали на ее свойства /Пономарчук С.М., Науменко С.Ю., Швалова Л.Г., Терновская Л.А. // Там же - Днепропетровск, 1991. - С. 118.

Нагл

15.04.93. Заказ № 200. Тираж 100 экз. Ротапринт ДХТИ.

ЛНБ им. В. Стефанива
АН України

Бесплатно

Ав 27.147
Ав 27.147