

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

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**Рижова Ольга Петрівна**

УДК 666.293.522

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**НАУКОВІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ КОЛЬОРОВИХ**  
**ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ СКЛОЕМАЛЕЙ**

05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

16 – хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ О.П. Рижова

Науковий консультант

Голеус Віктор Іванович,

доктор технічних наук, професор

Харків – 2020

## АНОТАЦІЯ

*Рижова О.П.* Наукові основи технології кольорових екологічно безпечних склоемалей. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів, Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2020.

Дисертацію присвячено розвитку наукових основ технології екологічно безпечних захисно-декоративних склоемалевих покриттів широкої колірної гами по сталі і кольоровим металам, а також принципів регулювання та прогнозування їх колірних характеристик.

Внаслідок проведення дослідження за темою дисертаційної роботи одержані такі наукові результати:

- науково обгрунтовано та експериментально доведено, що отримання на кольорових металах емалевих покриттів, які не вміщують Плюмбум, можливе на основі стекол системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ; за комплексом визначених властивостей та здатності утворювати найбільш якісні покриття на мідній основі виділена область базової системи, мол. %:  $\text{Na}_2\text{O}$  – 24,2–40,5;  $\text{BaO}$  – 5,0–10,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 15,2–30,5;  $\text{SiO}_2$  – 24,0–53,5, яка у зрівнянні з межами цих компонентів в відомих складах безплюмбатних емалей характеризується збільшеним в 2 рази вмістом  $\text{B}_2\text{O}_3$  і відносно невеликим вмістом  $\text{SiO}_2$ ;

- встановлені основні тенденції зміни колірного тону стекол системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , які суттєво відрізняються за хімічним складом та забарвлені іонними барвниками, з огляду на розташування максимумів ІЧ-спектрів стекол та їх кислотно-основні властивості; останні оцінювались двома розрахунковими структурними параметрами:  $f_{\text{Si}}$  – ступінь зв'язності кремнекисневого каркасу і  $\Psi_{\text{в}}$  – орієнтовний показник координаційного стану Бору в структурі скла. Доведено, що між колірним тоном  $\lambda$  та  $\Psi_{\text{в}}$  існує значний

кореляційний зв'язок для стекол, забарвлених  $\text{CuO}$   $r^* = -0,83$  і  $\text{CoO}$   $r^* = -0,87$  та слабкий – для стекол, забарвлених  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  –  $r^* = 0,5$ ;

- виявлені закономірності забарвлення одної скломатриці і емалевого покриття на її основі в системі  $\text{R}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  рядом іонними барвників. Незалежно від вмісту барвників, вони надають однаковий колірний тон як стеклам, так і покриттям на основі цих стекол, а саме:  $\text{CuO}$  (1,0–3,0 мас.%)  $\lambda = 489-494$  нм (синьо-зелений),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,5–2 мас.%)  $\lambda = 575-585$  нм (жовтий),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0,5–2,0 мас.%)  $\lambda = 570-576$  нм (жовто-зелений),  $\text{CoO}$  (0,5–1,0 мас.%)  $\lambda = 441-463$  нм (синьо-фіолетовий),  $\text{NiO}$  (0,5–1,0 мас.%)  $\lambda_{\text{скла}} = 559'-571'$  нм,  $\lambda_{\text{покриттів}} = 598-629$  нм (коричневий). Доказано, що за ступенем інтенсивності забарвлення стекол та покриттів на їх основі барвники розташовуються в наступній послідовності:  $\text{CoO} > \text{NiO} > \text{CuO} > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 > \text{Fe}_2\text{O}_3$ ;

- вперше встановлений механізм глушіння прозорого матричного емалевого скла в системі  $\text{R}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  при введенні  $\text{MoO}_3$ , в результаті якого виникає явище опалесценції, а саме: за рахунок дифракції при розповсюдженні хвиль в мікронеоднорідному середовищі, в якому розмір часток молібден(VI) оксиду (0,05–0,15 мкм) менше довжини хвиль білого світла;

- вперше встановлена залежність коефіцієнта дифузного відбиття емалевих покриттів від хімічного складу емалевих фрит, яка отримана обробкою експериментальної вибірки 471 складу покривних емалевих фрит методом множинного кореляційного аналізу і представлена у вигляді математичної моделі, що дозволяє розрахувати хімічний склад покривних емалей із заданим КДВ; коефіцієнт кореляції між експериментальними і розрахунковими значеннями – 0,98;

- використовуючи ідею про введенні в будь-який матеріал (скло, пігмент, ситал, метал) певних компонентів в незначній кількості для модифікації його властивостей, вперше виявлено наступне: «малий додаток»  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у кількості 0,25 мас.% в складі безплумбатних емалевих стекол на основі базової системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  і 1 мас.% в складі безфлуористих склоемалей на основі базової системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  активізує процеси лікваційного розшарування

скла, що дозволяє збільшити в 1,5–2,5 рази інтенсивність глушіння покриттів, а також покращити оптико-колірні характеристики пігментнозабарвлених склопокриттів, зокрема, червоного кольору. «Малий додаток»  $ZrO_2$  у кількості до 1 мас.% в складі малофлуористої титанової емалі сприяє активному виділенню анатазу в покритті під час випалу та покращенню його оптичних характеристик;

- за допомогою розробленої спеціальної комп'ютерної програми COLOUR GLASS, яка автоматично розраховує координати кольорності  $x$   $y$ , колірний тон  $\lambda$ , чистоту кольору  $P$  та наносить колірні характеристики матеріалів на графік МКО, вперше доказано, що за картиною розташування точок кольору, по-перше, можна робити прогнози відносно рівноваги, яка утворюється між іонними забарвлюючими комплексами під час варки скла, по-друге, про колористичні можливості суміші пігментів

- вперше в області технологій, які потребують підвищених температур, встановлені залежності координат кольору емалевих покриттів від складу суміші пігментів у вигляді поліноміальних математичних моделей, що дозволило вирішити складну матеріалознавчу колористичну проблему знаходження співвідношення пігментів для відтворення кольору зразка із заданими колірними характеристиками.

Практичне значення отриманих результатів:

- розроблено склади емалевих стекол для кольорових металів, які не містять Плюмбуму – одного із самих шкідливих для навколишнього середовища елемента, запропоновано основи технології одержання виробів з їх використанням. Нові емалі широкої палітри кольорів, різного ступеню прозорості створено на основі матричної прозорої емалі. Вони характеризуються однаковим інтервалом випалу  $780\text{--}820^\circ\text{C}$ , у зв'язку з чим спрощується технологія отримання художніх і ювелірних виробів. Емалі пройшли випробування та рекомендовані до впровадження у виробництво з виготовлення художніх виробів в майстерні, що знаходиться в структурі Музею українського живопису (м. Дніпро), а також на підприємстві з виготовлення ювелірних виробів, компанія «Diadema», м. Вінниця. Палітра емалевих покриттів та вироби

з них представлені під час доповіді на 24 Міжнародному Конгресі емальєрів в м. Чикаго у 2018 р. Згідно міжнародного договору між ДВНЗ УДХТУ та компанією «Richemont International SA Varinor SA » м. Делемонт, Швейцарія, виготовлено і передано замовнику емалеві стекла у вигляді порошку і емальовані мідні зразки;

- створено каталог зразків кольорів, в якому представлено склооснови, кількість барвників, глушників, відновників та оптико-колірні характеристики емалевих покриттів, що не містять Плюмбум. Назву кольорів встановлювали у відповідності із назвою кольорів системи RAL. Палітра розроблених емалей ювелірного та художнього призначення включає 54 кольори: жовто-червоні, синьо-зелені, оливково-гірчичні, пастельні та коричнево-чорні;

- розроблено склади малофлуористих білих і світлозабарвлених титанових емалей, безфлуористої склооснови для отримання яскравозабарвлених емалевих покриттів пігментним способом, які випробувані в виробничих умовах ТОВ «Новомосковський посуд» і рекомендовані до серійного впровадження на заводах з випуску емальованих виробів господарчо-побутового призначення. Технологічні особливості виробництва запропонованих емалей дозволяють здійснювати високотемпературні операції варки емалей на 100°C, а випалу покриттів – на 30–50°C нижче відомих, що в епоху тотальної економії топливно-енергетичних ресурсів дуже актуально. Малофлуористі світлозабарвлені кремова і сіро-блакитна емалі впроваджені на ТОВ «Новомосковський посуд»;

- вперше для технології емалевих покриттів на сталі розроблено метод колірної моделювання, завдяки якому побудовано колірний трикутник-номограму для виробничої склооснови і пігментів жовтого, червоного, синього, за допомогою якого задається необхідний колір і розраховується необхідне співвідношення пігментів.

Метод колірної моделювання є універсальним і може бути застосованим до широкого асортименту силікатних матеріалів: глазуровані покриття на керамічній основі, кольорові будівельні матеріали та інші.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано головну мету та завдання роботи, представлено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів.

В першому розділі наведено аналіз патентної та науково-технічної літератури, що стосується отримання екологічно безпечних емалей широкої колірної гами, сучасного стану виробництва кольорових емалей та контролю їх колірних показників, механізмів забарвлення скла та емалей і факторів, що впливають на формування кольору.

У другому розділі надано основні поняття та визначення, які використовуються в роботі, а також методики дослідження фізико-хімічних властивостей і структури стекол, покриттів та їх колірні характеристики.

В третьому розділі представлено дослідження з розробки екологічно безпечних емалей для міді та прогнозування їх колірних характеристик.

В четвертому розділі представлено результати досліджень з розробки легкоплавкої титанової емалі, яка відповідала б вимогам діючих стандартів та випалювалась в ресурсо- та енергозберігаючих умовах виробництва та була максимально екологічно безпечною для навколишнього середовища.

П'ятий розділ присвячений дослідженням з розробки складів емалевих фрит, що не вміщують Флуор, які використовуються для отримання яскравозабарвлених емалевих покриттів для виробів господарчо-побутового призначення.

В шостому розділі представлені результати розробки методу колірного моделювання. Відтворити, а тим більше спрогнозувати колір із заданими колірними характеристиками — надзвичайно складна багатопланова матеріалознавча проблема, навіть якщо відома рецептура скла і покриття, режими їх варки та випалу.

В сьомому розділі надано результати промислової апробації, реалізації та впровадження отриманих матеріалів.

*Ключові слова:* склосмаль, Флуор, Плюмбум, іонне забарвлення скла, пігмент, титанове покриття, прогнозування кольору, колірний тон, чистота кольору, палітра, художні і ювелірні вироби.

Список опублікованих праць за темою дисертації:

1. Оптимизация состава бесфтористой эмали для яркоокрашенных покрытий / Я. И. Белый, О. П. Рыжова, С. М. Пономарчук, Р. И. Кисличная. *Вопросы химии и химической технологии*. 1998. № 1. С. 50–51.
2. Легкоплавкая стеклоэмаль для окрашенных бесфтористых покрытий / Я. И. Белый, О. П. Рыжова, С. М. Пономарчук, Р. И. Кисличная. *Труды Укр. инст. стекла*. Константиновка, 1998. С. 229–233.
3. Водоустойчивость эмалевых фритт / В. И. Голеус, О. Н. Рубанова, Т. И. Нагорная, Я. И. Белый, О. П. Рыжова. *Вопросы химии и химической технологии*. 2011. № 5. С. 135–137.
4. Водоустойчивость эмалевых покрытий / В. И. Голеус, О. Н. Рубанова, Т. И. Нагорная, Т. И. Козырева, О. П. Рыжова. *Вопросы химии и химической технологии*. 2012. № 5. С. 165–168.
5. Розробка склооснови для отримання декоративного покриття на міді та алюмінію / О. П. Рижова, О. Б. Гуржій. *Вопросы химии и химической технологии*. 2013. № 1. С. 161–163.
6. Дослідження впливу хімічного складу склофрити на оптичні характеристики емалевих покриттів, які забарвлені сульфоселенідом кадмію / О. П. Рижова, М. А. Хохлов, В. І. Голеус. *Вопросы химии и химической технологии*, 2013. № 5. С. 162–166.
7. Исследование процессов, происходящих при обжиге эмалевых покрытий с селенокадмиевым красным пигментом / О. П. Рыжова, А. В. Носенко, М. А. Хохлов. *Вісник НТУ «ХПИ»*. 2014. № 28 (1071). С. 108–115.
8. Influence of iron oxides on the properties of unfluoridated enamel frit glass and coatings / O. Ryzhova, M. Khokhlov, V. Goleus, A. Nosenko. *Chemistry & Chemical Technology*. 2015. № 3. P. 343–347.
9. Безфтористі яскравозабарвлені склопокриття зі зниженою температурою випалу / О. П. Рижова, М. А. Хохлов, Р. І. Кислична. *Технологічний аудит та резерви виробництва*. 2015. № 3/4(23). С. 12–17.

10. Розробка білих титанових емалевих покриттів зі зниженою температурою випалу / О. П. Риждова, М. А. Хохлов, Р. І. Кислична. *Технологічний аудит та резерви виробництва*. 2015. № 4/4(24). С. 25–30.

11. Obtaining dyed decorative enamels for products made of gold, silver and copper / O. Ryzhova, O. Gurzhyi. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 4, N 5(82). P. 45–51.

12. Розробка декоративних емалей для виробів із золота, срібла та міді / О. П. Риждова, О. Б. Гуржій. *Технологічний аудит та резерви виробництва*. 2016. № 2 (4)/28. С. 55–59.

13. Підвищення водостійкості безсвинцевої ювелірної емалі / О. П. Риждова, О. Б. Гуржій. *Технологічний аудит та резерви виробництва*. 2016. № 4/4(30). С. 7–13.

14. Розрахунок складу емалі із заданим комплексом властивостей за допомогою об'єднання різних методів побудови регресійних моделей / О. П. Риждова, М. А. Хохлов, С. Г. Положай. *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2016. № 22 (1194). С. 155–160.

15. Влияние малых модифицирующих добавок на свойства эмалевых покрытий / О. П. Рыждова, М. А. Хохлов. *Научные труды: Русенски университет «Ангел Кънчев»*, том 55, серия 10.1, Химические технологии. 2016. С.120–124.

16. Стеклоэмалевые эталоны мер цвета / О. П. Рыждова, Р. И. Кисличная, Т. И. Нагорная. *Вопросы химии и химической технологии*, 2018. № 2 (117). С. 95–100.

17. Distinction of preparation batch for obtaining white glass coatings. / O. Ryzhova, V. Holeus, R. Kyslychna, T. Nahorna, S. Naumenko. *Наука, технології, інновації*, 2018. № 4 (8), С. 68–76.

18. Разработка легкоплавких малофтористых эмалевых покрытий для малоуглеродистой стали / О. П. Рыждова, М. А. Хохлов. *Slovak international scientific journal*. 2018. № 21. С. 48–54.

19. Іонне забарвлення емалевих стекол в оксидній системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  / О. П. Риждова, С. Г. Положай, Н. Ю. Ільченко. *Вопросы химии и химической технологии*. 2019. № 3. С. 145–150.



20. Color modeling method at the preparation of colored silicate materials / O. Ryzhova, S. Polozhai, R. Kyslychnaia, T. Nagornaia, S. Naymenko. *Slovak-international scientific journal*. 2019. №29. С.29-32.

21. Gray non-pigment glass coatings / O. Ryzhova, R. Kyslychnaia, T. Nagornaia, S. Naymenko. *Наука, технології, інновації*, 2019, №2 (10), С.78 –83.

22. Безфториста фрита для кольорового емалевого покриття : пат.№ 28677 Україна, МПК<sup>6</sup> С 03 С 8/02. № 97084195 ; заявл. 20.01.98 ; опубл. 16.10.2000, Бюл. № 5.

23. Емалевий шлікер для одержання безфторитих склопокриттів блакитного кольору : пат. 102911 Україна, МПК (2013.01) С03С 8/02 (2006.01), С03С 8/00, С03С 1/04 (2006.01). №а 2012 08675 ; заявл.16.01.12 ; опубл. 27.08.13, Бюл. № 16.

24. Емаль : пат. 114844 Україна : МПК С03С 8/02, С03С 8/12. №а 2015 10892; заявл. 09.11.2015 ; опубл. 10.08.2017, Бюл. № 15.

25. Склоемаль для одержання титанових покриттів : пат. 115621 Україна : МПК С03С 8/02, С03С 8/12, С03С 8/08. №а 2016 03327 ; заявл. 31.03.2016 ; опубл. 27.11.2017, Бюл. № 22.

26. Склооснова для кольорових покриттів для міді : пат. 118614 Україна : МПК С03С 8/04. №а 2017 04538 ; заявл. 10.05.2017 ; опубл. 11.02.2019, Бюл. № 3.

27. Разработка легкоплавких титановых эмалей с пониженным содержанием фтора / С. М. Пономарчук, Я. И. Белый, Т. А. Шевченко, О. П. Рыжова. *Легкоплавкие эмали для различных металлов, формирующиеся при температуре до 800°С* : тезисы Всесоюз. науч.-технич. совещания, 21-22 нояб.1983 г. Тбилиси, 1983. С. 16.

28. Эмалевые покрытия темных цветовых тонов для изделий хозяйственно-бытового назначения / Я. И. Белый, А. И. Бондарь, Ю. Н. Антипов, Л. А. Терновская, С. М. Коростель, О. П. Рыжова, Т. И. Нагорная. *Перспективные направления развития науки и технологии силикатов и тугоплавких неметаллических материалов* : материалы Всесоюз. науч.-технич. конф. 11-13 сентября 1991 г. Днепропетровск : ГВУЗ УГХТУ, 1991. С. 127–128.

29. Легкоплавкая стеклоэмаль для окрашенных бесфтористых покрытий / Я. И. Белый, О. П. Рыжова, С. М. Пономарчук, Р. И. Кисличная. *Прикладные исследования в технологии производства стекла и стеклокристаллических материалов* : материалы Междунар. науч.-технич. конф. Константиновка, 1997. С. 118.

30. Дослідження процесів, що відбуваються при випалюванні емалевих покриттів з червоним та жовтим пігментами / О. П. Рижова, О. В. Носенко, М. А. Хохлов. *Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов* : сб. науч. докладов Междунар. науч.-технич. конф., 8–9 жовт. 2013 р. Днепропетровск, 2013. С.87–88.

31. Синтез емалевих покриттів червоного кольору для міді / О. П. Рижова, О. Б. Гуржій, М. П. Салей. *Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов* : сб. науч. докладов Междунар. науч.-технич. конф., 8–9 жовт. 2013 р. Днепропетровск, 2013. С. 89.

32. Розробка економічно ефективних емалевих покриттів для маловуглецевої сталі / М. А. Хохлов, О. П. Рижова. *Економіка та сучасні технології* : матеріали XXV Міжнар. наук.-практ. конф., 29–30 верес. 2015 р. Чернівці, 2015. С. 15–17.

33. Lead-free enamels in fine arts / O. Ryzhova, V. Goleus, M. Khokhlov. *24th International Enamellers Congress*. Chicago, 2018. P. 225–229.

34. Особливості технології отримання емалевих покриттів на міді / О. П. Рижова, С. Ю. Науменко, Т. И. Нагорная, Р. И. Кисличная, В. С. Гуржій. *Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-техн. конф., 10-11 жовт. 2018 р. Дніпро: УДХТУ, 2018. С. 94.

35. Спосіб отримання шихти для емалевих покриттів білого кольору / В. І. Голеус, О. П. Рыжова, Р. И. Кисличная, Т. И. Нагорная, С. Ю. Науменко. *Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-техн. конф., 10-11 жовт. 2018 р. Дніпро: УДХТУ, 2018. С. 96.

36. Склопокриття сірого кольору / О. П. Рижова, Р. И. Кисличная, Т. И. Нагорная, С. Ю. Науменко. *Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-техн. конф., 10-11 жовт. 2018 р. Дніпро: УДХТУ, 2018. С. 93.

37. Художні емалі для кольорових металів / О. П. Рижова, С. Ю. Науменко, Т. И. Нагорная, Р. И. Кисличная, А. Ю. Багаутдінова. *Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-техн. конф., 10-11 жовт. 2018 р. Дніпро: УДХТУ, 2018. С. 97.

38. Розробка експериментально-розрахункового методу вибору концентрації барвників для отримання емалевих покриттів із заданими колірними характеристиками / О. П. Рижова, С. Ю. Науменко, С. Г. Положай, Р. И. Кисличная, Ю. Ю. Загорулько. *Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-техн. конф., 10-11 жовт. 2018 р. Дніпро: УДХТУ, 2018. С. 95.

## SUMMARY

*Ryzhova Olga*. Scientific foundations of colored environmentally safe glass enamel technology. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for a Doctor of Science Degree in Specialty 05.17.11 – Refractory Non-Metallic Materials Technology, State Higher Educational Institution "Ukrainian State University of Chemical Technology", National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, 2019.

The dissertation is devoted to creation of physicochemical bases of technology of ecologically safe protective and decorative glass-enamel coatings of wide color scale on steel and non-ferrous metals, development of principles of regulation and prediction of their color.

As a result of the research on the topic of dissertation the following scientific results were obtained:

- scientifically substantiated and experimentally proved that the production of lead-free enamel coatings on non-ferrous metals is possible on the basis of the  $\text{Na}_2\text{O}$  –  $\text{BaO}$  –  $\text{B}_2\text{O}_3$  –  $\text{SiO}_2$  glasses, by the complex of defined properties and the ability to form the highest quality coatings on a copper basis the selected region of the base system, mol %:  $\text{Na}_2\text{O}$  – 24,2–40,5;  $\text{BaO}$  – 5,0–10,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 15,2–30,5;  $\text{SiO}_2$  – 24,0–53,5, which in comparison with the limits of these components in known compositions of lead-free enamels, is characterized by a 2-fold increase in the content of  $\text{B}_2\text{O}_3$  and a relatively small content of  $\text{SiO}_2$ ;

- the basic tendencies of color change of glasses of  $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{BaO}$ – $\text{B}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  system has been established, which differ significantly in chemical composition and has colored by ionic dyes, taking into account the structural features of glasses and their acid-basic properties. They has been evaluated by two calculated structural parameters:  $f_{\text{Si}}$  is the degree of connectivity of the silica framework and  $\Psi_{\text{B}}$  is an indicative index of the coordination state of Boron in the structure of the glass. It had proved that there is a significant correlation between the colors  $\lambda$  and  $\Psi_{\text{v}}$  had proved for glasses colored  $\text{CuO}$   $r^* = - 0,83$  and  $\text{CoO}$   $r^* = - 0,87$  and weak – for glasses colored  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $-r^* = 0,5$ ;

- the patterns of coloring of one glass matrix and enamel coatings on its basis in the system  $R_2O-BaO-ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$  by a series of ionic dyes has been founded. Regardless of the content of the dyes, they give the same color tone to the glass and coatings based on these glasses, namely:  $CuO$  (1.0–3.0 wt%)  $\lambda = 489-494$  nm (blue-green),  $Fe_2O_3$  (0.5–2 wt%)  $\lambda = 575-585$  nm (yellow),  $K_2Cr_2O_7$  (0.5–2.0 wt%)  $\lambda = 570-576$  nm (yellow-green),  $CoO$  (0.5–1.0 wt%)  $\lambda = 441-463$  nm (blue-violet),  $NiO$  (0, 5-1.0 wt.%)  $\lambda_{glass} = 559' - 571$  nm,  $\lambda_{coatings} = 598-629$  nm (brown). It has been proved that in the degree of color intensity of glasses and coatings based on them, the dyes has been arranged in the following sequence:  $CoO > NiO > CuO > K_2Cr_2O_7 > Fe_2O_3$ ;

- for the first time, the mechanism of silencing of transparent matrix enamel glass in  $R_2O-BaO-ZnO-TiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$  system with the introduction of  $MoO_3$  has been established, which results in the phenomenon of opalescence, namely: due to diffraction at propagation of waves in microinhomogeneous medium in which the particle size of molybdenum (VI) oxide is 0.05-0.15  $\mu m$  less than the wavelength of white light;

- for the first time, the dependence of the diffuse reflection coefficient (CDR) of enamel coatings on the chemical composition of enamel frits, obtained by processing the experimental sample 471 of the enamel frit composition by multiple correlation analysis, which is presented in the form of a mathematical model that allows you to calculate the chemical composition of the enamel coatings with a given CDR; the correlation coefficient between experimental and calculated values is 0.98;

- using the idea of introducing into any material (glass, pigment, sitall, metal) certain components in a small amount to modify its properties, the following has been first discovered: "small addition" of  $Fe_2O_3$  in the amount of 0.25 wt.% in the composition of lead-free enamel glasses based on the base system  $Na_2O-BaO-B_2O_3-SiO_2$  and 1 wt.% in the composition of fluorless glass enamels based on the basic system  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  activates the processes of differentiation of the segregation-dropping structure of glass, which allows to increase the intensity of opaque coatings by 1.5–2.5 times, as well as to improve the optical-color characteristics of pigment-colored glass coatings, in particular, red. "Small addition" of  $ZrO_2$  in the amount up to

1 wt.% in the composition of low-fluoride titanium enamel promotes the active release of anatase in the coating during firing and improving its optical characteristics;

- with the help of a dedicated COLOR GLASS computer program that automatically calculates color coordinates  $x$   $y$ , color tone  $\lambda$ , color purity  $P$ , and maps the color characteristics of materials to the CIE graph, it has been first demonstrated that the picture of the location of the color points, first, you can make predictions about the equilibrium that is formed between the ionic coloring complexes during the melting of glass, and secondly, about the color potential of the pigment mixture.

- for the first time in the field of technologies requiring high temperatures, the dependences of the color coordinates of the enamel coatings on the composition of the pigment mixture in the form of polynomial mathematical models has been established, which made it possible to solve the complex material-coloristic problem of finding the ratio of pigments to reproduce the color of the sample with the specified color characteristics.

The practical significance of the obtained results:

- the compositions of enamel glasses for non-ferrous metals, which do not contain Plumbum - one of the most harmful for the environment element, had been developed; the basics of technology of obtaining products with their use had offered. New enamels of a wide range of colors with varying degrees of transparency had been created on the basis of matrix transparent enamel and they had characterized by the same firing interval of 780-820°C, which makes the technology of obtaining artistic and jewelry easier. Enamels had been tested and recommended for implementation in the production of artistic products in the workshop, which locates in the structure of the Museum of Ukrainian Painting (Dnipro), as well as at the jewelry company, Diadema, Vinnytsia. The enamel coatings palette and their products had presented during a report at the 24th International Congress of Enamels in Chicago in 2018. According to an international agreement between the Ukrainian State University of Chemical Technology (Dnipro) and Richemont International SA Varinor SA, Delmont, Switzerland, enamel glass powder and enameled copper samples had been made and handed over to the customer;

- a catalog of color samples, which presents the glass base, the number of dyes, opacifiers, reducing agents and the optic-color characteristics of enamel coatings which do not contain Plumbum, has been created. The color name was set in accordance with the color name of the RAL system. The palette of designed enamels of jewelry and artistic purpose includes transparent matrix enamel and 53 colors: yellow-red, blue-green, olive-mustard, pastel and brown-black;

- a series of compositions of white and light-colored titanium enamels containing reduced amount of Fluorine, has been developed, also the composition of fluorless frits to obtain brightly colored enamel coatings pigmented way of color, which were fused and passed extensive testing in production conditions factories for the production of enameled household products, has been synthesized. Technological features of production of the enamels offered permits to carry out high-temperature operations of melting at 100°C below the known ones, and firing of coatings – by 30-50°C, which is very relevant in the era of total saving of fuel and energy resources. Low-fluoride light-colored cream and gray-blue enamels has been introduced at "Novomoskovsk dishes";

- for the first time for the technology of enamel coatings on steel, a method of color modeling has been developed, through which a color triangle-nomogram has been constructed for the production glass base and pigments of yellow, red, blue, by which the required color is specified and the necessary ratio of pigments is calculated.

The color modeling method is versatile and can be applied to a wide range of silicate materials: glazed ceramic coatings, colored building materials, and more.

The introduction substantiates the relevance of the dissertation topic, formulates the main purpose and objectives of the work, presents the scientific novelty and practical value of the obtained results.

The first section provides an analysis of the patent and scientific and technical literature concerning the production of environmentally safe enamels of a wide color range, the current state of production of colored enamels and the control of their color indices, the mechanisms of color of glass and enamels and factors affecting color formation.

The second section provides the basic concepts and definitions used in the work, as well as methods for investigating the physicochemical properties and structure of glasses and coatings and their color characteristics.

The third section presents studies on the development of environmentally safe enamels for copper and the prediction of their color characteristics.

The fourth section presents the results of research on the development of fusible titanium enamel which would meet the requirements of current standards and be burned in resource- and energy-efficient production conditions and be the most environmentally safe for the environment.

The fifth section is devoted to the research on the development of enamel frits that do not contain Fluorine and used to produce brightly colored enamel coatings for household products.

The sixth section presents the results of the development the color modeling method. Reproduce, and even more so predict, color with predetermined color characteristics is an extremely complex multifaceted material science problem, even if glass and coating formulations, modes of melting and firing are known.

In the seventh section the results of industrial testing, realization and implementation of the received materials has been presented.

Keywords: glass enamel, Fluorine, Plumbum, ionic glass coloring, pigment, titanium coating, color prediction, color tone, color purity, palette, art and jewelry wares.

List of published works by dissertation topic:

1. Optimizatsiya sostava besftoristoy emali dlya yarkookrashennykh pokrytiy / Ya. I. Belyy, O. P. Ryzhova, S. M. Ponomarchuk, R. I. Kislichnaya. Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii. 1998. № 1. S. 50–51.

2. Legkoplavkaya stekloemal dlya okrashennykh besftoristyykh pokrytiy / Ya. I. Belyy, O. P. Ryzhova, S. M. Ponomarchuk, R. I. Kislichnaya. Trudy Ukr. inst. stekla. Konstantinovka. 1998. S. 229–233.



3. Vodoustoychivost emalevykh fritt / V. I. Goleus, O. N. Rubanova, T. I. Nagornaya, Ya. I. Belyy, O. P. Ryzhova. Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2011. № 5. S. 135–137.

4. Vodoustoychivost emalevykh pokrytiy / V. I. Goleus, O. N. Rubanova, T. I. Nagornaya, T. I. Kozyreva, O. P. Ryzhova. Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2012. № 5. S. 165–168.

5. Rozrobka skloosnovi dlya otrimannya dekorativnogo pokrittya na midi ta alyuminiyu / O. P. Rizhova, O. B. Gurzhiy. Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2013. № 1. S. 161–163.

6. Doslidzhennya vplivu khimichnogo skladu sklofriti na optichni kharakteristiki emalevikh pokrirtiv. yaki zabarvleni sulfoselenidom kadmiyu / O. P. Rizhova, M. A. Khokhlov, V. I. Goleus. Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2013. № 5. S. 162–166.

7. Issledovaniye protsessov. proiskhodyashchikh pri obzhige emalevykh pokrytiy s selenokadmiyevym krasnym pigmentom / O. P. Ryzhova, A. V. Nosenko, M. A. Khokhlov. Visnik NTU «KhPI». 2014. № 28 (1071). S. 108–115.

8. Influence of iron oxides on the properties of unfluoridated enamel frit glass and coatings / O. Ryzhova, M. Khokhlov, V. Goleus, A. Nosenko. Chemistry & Chemical Technology. 2015. № 3. R. 343–347.

9. Bezftoristi yaskravozabarvleni sklopokrittya zi znizhenoyu temperaturoyu vipalu / O. P. Rizhova, M. A. Khokhlov, R. I. Kislichna. Tekhnologichniy audit ta rezervi virobnitstva. 2015. № 3/4(23). S. 12–17.

10. Rozrobka bilikh titanovikh emalevikh pokrirtiv zi znizhenoyu temperaturoyu vipalu / O. P. Rizhova, M. A. Khokhlov, R. I. Kislichna. Tekhnologichniy audit ta rezervi virobnitstva. 2015. № 4/4(24). S. 25–30.

11. Obtaining dyed decorative enamels for products made of gold, silver and copper / O. Ryzhova, O. Gurzhiy. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2016. Vol. 4. N 5(82). P. 45–51.

12. Rozrobka dekorativnikh emaley dlya virobiv iz zolota, sribla ta midi / O. P. Rizhova, O. B. Gurzhiy. Tekhnologichniy audit ta rezervi virobnitstva. 2016. № 2 (4)/28. S. 55–59.

13. Pidvishchennya vodostiynkosti bezsvintsevoi yuvelirnoi emali / O. P. Rizhova, O. B. Gurzhiy. Tekhnologichniy audit ta rezervi virobnitstva. 2016. № 4/4(30). S. 7–13.

14. Rozrakhunok skladu emali iz zadanim kompleksom vlastivostey za dopomogoyu ob'ednannya riznikh metodiv pobudovi regresiyних modeley / O. P. Rizhova, M. A. Khokhlov, S. G. Polozhay. Visnik NTU «KhPI». 2016. № 22 (1194). S. 155–160.

15. Vliyaniye malykh modifitsiruyushchikh dobavok na svoystva emalevykh pokrytiy / O. P. Ryzhova, M. A. Khokhlov. Nauchnyye trudy: Rusenski universitet «Angel Knchev». tom 55. seriya 10.1. Khimicheskiye tekhnologii. 2016. S.120–124.

16. Stekloemalevyye etalony mer tsveta / O. P. Ryzhova, R. I. Kislichnaya, T. I. Nagornaya. Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2018. № 2 (117). S. 95–100.

17. Distinction of preparation batch for obtaining white glass coatings. / O. Ryzhova, V. Holeus, R. Kyslychna, T. Nahorna, S. Naumenko. Nauka. tekhnologii. innovatsii. 2018. № 4 (8). S. 68–76.

18. Razrabotka legkoplavkikh malofteristykh emalevykh pokrytiy dlya malouglerodistoy stali / O. P. Ryzhova, M. A. Khokhlov. Slovak international scientific journal. 2018. № 21. S. 48–54.

19. Ionne zabarvlennya emalevikh stekol v oksidniy sistemi  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  / O. P. Rizhova, S. G. Polozhay, N. Yu. Ilchenko. Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2019. № 3. S. 145–150.

20. Color modeling method at the preparation of colored silicate materials / O. Ryzhova, S. Polozhai, R. Kyslychnaia, T. Nagornaia, S. Naymenko. Slovak-international scientific journal. 2019. №29. C.29-32.

21. Gray non-pigment glass coatings / O. Ryzhova, R. Kyslychnaia, T. Nagornaia, S. Naymenko. Nauka. tekhnologii. innovatsii. 2019. №2 (10). S.78 –83.

22. Bezftorista frit dlya kolorovogo emalevogo pokrittya : pat.№ 28677 Ukrayina. MPK<sup>6</sup> C 03 C 8/02. № 97084195 ; zayavl. 20.01.98 ; opubl. 16.10.2000. Byul. № 5.

23. Emaleviy shliker dlya oderzhannya bezftoritikh sklopokrittiv blakitnogo koloru : pat. 102911 Ukrayina. MPK (2013.01) C03C 8/02 (2006.01). C03C 8/00.S03S 1/04 (2006.01). №a 2012 08675 ; zayavl.16.01.12 ; opubl. 27.08.13. Byul. № 16.

24. Emal : pat. 114844 Ukrayina: MPK C03C 8/02. C03C 8/12. №a 2015 10892; zayavl. 09.11.2015 ; opubl. 10.08.2017. Byul. № 15.

25. Skloyemal dlya oderzhannya titanovikh pokrittiv : pat. 115621 Ukrayina: MPK C03C 8/02. C03C 8/12. S03S 8/08. №a 2016 03327 ; zayavl. 31.03.2016 ; opubl. 27.11.2017. Byul. № 22.

26. Skloosnova dlya kolorovikh pokrittiv dlya midi : pat. 118614 Ukrayina : MPK S03S 8/04. №a 2017 04538 ; zayavl. 10.05.2017 ; opubl. 11.02.2019. Byul. № 3.

27. Razrabotka legkoplavkikh titanovykh emaley s ponizhennym sodержaniyem ftora / S. M. Ponomarchuk, Ya. I. Belyy, T. A. Shevchenko, O. P. Ryzhova. Legkoplavkiye emali dlya razlichnykh metallov. formiruyushchiyesya pri temperature do 800oS : tezisy Vsesoyuz. nauch.-tekhnich. soveshchaniya. 21-22 noyab.1983 g. Tbilisi. 1983. S. 16.

28. Emalevyeye pokrytiya temnykh tsvetovykh tonov dlya izdeliy khozyaystvenno-bytovogo naznacheniya / Ya. I. Belyy, A. I. Bondar, Yu. N. Antipov, L. A. Ternovskaya, S. M. Korostel, O. P. Ryzhova, T. I. Nagornaya. Perspektivnyye napravleniya razvitiya nauki i tekhnologii silikatov i tugoplavkikh nemetallicheskich materialov : materialy Vsesoyuz. nauch.-tekhnich. konf. 11-13 sentyabrya 1991 g. Dnepropetrovsk : GVUZ UGKhTU. 1991. S. 127–128.

29. Legkoplavkaya stekloemal dlya okrashennykh besftoristykh pokrytiy / Ya. I. Belyy, O. P. Ryzhova, S. M. Ponomarchuk, R. I. Kislichnaya. Prikladnyye issledovaniya v tekhnologii proizvodstva stekla i stelokristallicheskich materialov : materialy Mezhdunar. nauch.-tekhnich. konf. Konstantinovka. 1997. S. 118.

30. Doslidzhennya protsesiv. shcho vidbuvayutsya pri vipalyuvanni emalevikh pokrittiv z chervonim ta zhovtim pigmentami / O. P. Rizhova, O. V. Nosenko, M. A. Khokhlov. Fiziko-khimicheskiye problemy v tekhnologii tugoplavkikh nemetallicheskich i silikatnykh materialov : sb. nauch. dokladov Mezhdunar. nauch.-tekhnich. konf.. 8–9 zhovt. 2013 r. Dnepropetrovsk. 2013. S.87–88.

31. Sintez emalevikh pokrityv chervonogo koloru dlya midi / O. P. Rizhova, O. B. Gurzhiy, M. P. Saley. Fiziko-khimicheskiye problemy v tekhnologii tugoplavkikh nemetallicheskih i silikatnykh materialov : sb. nauch. dokladov Mezhdunar. nauch.-tekhnich. konf.. 8–9 zhovt. 2013 r. Dnepropetrovsk. 2013. S. 89.

32. Rozrobka ekonomichno effektivnikh emalevikh pokrityv dlya malovugletsevoi stali / M. A. Khokhlov, O. P. Rizhova. Ekonomika ta suchasni tekhnologii : materialy KhKhV Mizhnar. nauk.-prakt. konf.. 29–30 veres. 2015 r. Chernivtsi. 2015. S. 15–17.

33. Lead-free enamels in fine arts / O. Ryzhova, V. Goleus, M. Khokhlov. 24th International Enamellers Congress. Chicago. 2018. R. 225–229.

34. Osoblivosti tekhnologii otrimannya emalevikh pokrityv na midi / O. P. Rizhova, S. Yu. Naumenko, T. I. Nagornaya, R. I. Kislichnaya, V. S. Gurzhiy. Fiziko-khimichni problemi tekhnologii tugoplavkikh nemetalevikh ta silikatnikh materialiv: zb. materialiv dop. uchasn. Mizhnar. nauk.-tekhn. konf.. 10-11 zhovt. 2018 r. Dnipro: UDKhTU. 2018. S. 94.

35. Sposib otrimannya shikhti dlya emalevikh pokrityv bilogo koloru / V. I. Goleus, O. P. Ryzhova, R. I. Kislichnaya, T. I. Nagornaya, S. Yu. Naumenko. Fiziko-khimichni problemi tekhnologii tugoplavkikh nemetalevikh ta silikatnikh materialiv: zb. materialiv dop. uchasn. Mizhnar. nauk.-tekhn. konf.. 10-11 zhovt. 2018 r. Dnipro: UDKhTU. 2018. S. 96.

36. Sklopokritya sirogo koloru / O. P. Rizhova, R. I. Kislichnaya, T. I. Nagornaya, S. Yu. Naumenko. Fiziko-khimichni problemi tekhnologii tugoplavkikh nemetalevikh ta silikatnikh materialiv: zb. materialiv dop. uchasn. Mizhnar. nauk.-tekhn. konf.. 10-11 zhovt. 2018 r. Dnipro: UDKhTU. 2018. S. 93.

37. Khudozhni emali dlya kolorovikh metaliv / O. P. Rizhova, S. Yu. Naumenko, T. I. Nagornaya, R. I. Kislichnaya, A. Yu. Bagautdinova. Fiziko-khimichni problemi tekhnologii tugoplavkikh nemetalevikh ta silikatnikh materialiv: zb. materialiv dop. uchasn. Mizhnar. nauk.-tekhn. konf.. 10-11 zhovt. 2018 r. Dnipro: UDKhTU. 2018. S. 97.

38. Rozrobka eksperimentalno-rozrakhunkovogo metodu viboru kontsentratsii barvnikiv dlya otrimannya emalevikh pokrityv iz zadanimi kolirnimi kharakteristikami

/ O. P. Rizhova, S. Yu. Naumenko, S. G. Polozhay, R. I. Kislichnaya, Yu. Yu. Zagorulko. Fiziko-khimichni problemi tekhnologii tugoplavkikh nemetalevikh ta silikatnikh materialiv: zb. materialiv dop. uchasn. Mizhnar. nauk.-tekhn. konf.. 10-11 zhovt. 2018 r. Dnipro: UDKhTU. 2018. S. 95.

## ЗМІСТ

|                                                                                                                                              |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....</b>                                                                                                        | <b>8</b>  |
| <b>ВСТУП.....</b>                                                                                                                            | <b>9</b>  |
| <b>РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ЩОДО ТЕХНОЛОГІЧНИХ<br/>ОСОБЛИВОСТЕЙ ОТРИМАННЯ КОЛЬОРОВИХ СКЛОЕМАЛЕВИХ<br/>ПОКРИТТІВ.....</b>              | <b>20</b> |
| 1.1 Сучасний стан виробництва та застосування кольорових склоемалей,<br>контроль їх колірних показників.....                                 | 20        |
| 1.2 Колір як предмет науки. Систематизація кольорів.....                                                                                     | 23        |
| 1.3 Механізми забарвлення емалевих фрит і покриттів та фактори, які<br>впливають на процеси формування кольору в тонкошаровому покритті..... | 30        |
| 1.3.1 Механізми забарвлення скла під час варіння.....                                                                                        | 30        |
| 1.3.2 Отримання ахроматичного білого кольору покриття за механізмом<br>виділення глушника.....                                               | 39        |
| 1.3.3 Кольорове глушіння емалевих покриттів керамічними пігментами...                                                                        | 47        |
| 1.4 Склооснова як середовище для формування кольору емалевого<br>покриття.....                                                               | 51        |
| 1.4.1 Розрахункові коефіцієнти кислотно-основних та структурних<br>характеристик базової скломатриці.....                                    | 51        |
| 1.4.2 Вплив малих модифікуючих додатків на процеси глушіння<br>скломартиці.....                                                              | 53        |
| 1.5 Характеристика складів емалей різного функціонального<br>призначення.....                                                                | 56        |
| 1.5.1 Вимоги до емалевих покриттів за вмістом шкідливих<br>компонентів.....                                                                  | 56        |
| 1.5.2 Емалі для міді, золота, срібла.....                                                                                                    | 57        |
| 1.5.3 Покривні емалі для сталевих виробів.....                                                                                               | 63        |
| 1.5.3.1 Кольорові емалі.....                                                                                                                 | 63        |
| 1.5.3.2 Білі титанові емалі.....                                                                                                             | 66        |
| 1.6 Висновки за розділом 1.....                                                                                                              | 69        |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>РОЗДІЛ 2 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ, МЕТОДИ І МАТЕРІАЛИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....</b>                                                                                                                                                                                                                     | <b>74</b> |
| 2.1 Основні поняття та визначення, які використовуються в роботі.....                                                                                                                                                                                                                                 | 74        |
| 2.2 Методи фізико-хімічного аналізу матеріалів та методики визначення властивостей фрит, стекол та покриттів.....                                                                                                                                                                                     | 77        |
| 2.3 Формування технічного завдання для розробки комп'ютерної програми COLOUR GLASS.....                                                                                                                                                                                                               | 81        |
| 2.4 Методи математичного моделювання для пошуку оптимальних рішень.....                                                                                                                                                                                                                               | 83        |
| 2.5 Сировинні матеріали, варка скла, технологічні особливості виготовлення дослідних зразків.....                                                                                                                                                                                                     | 84        |
| 2.6 Висновки за розділом 2.....                                                                                                                                                                                                                                                                       | 86        |
| <b>РОЗДІЛ 3 РОЗРОБКА ХУДОЖНІХ ТА ЮВЕЛІРНИХ ЕМАЛЕЙ, ЩО НЕ МІСТЯТЬ ПЛЮМБУМ, ТА ПРОГНОЗУВАННЯ ЇХ КОЛІРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК .....</b>                                                                                                                                                                        | <b>87</b> |
| 3.1 Технологічні особливості отримання художніх і ювелірних виробів та вимоги до властивостей склосмалей.....                                                                                                                                                                                         | 87        |
| 3.2 Обґрунтування вибору базової системи для отримання емалей, які не містять Плюмбум, та дослідження властивостей базових стекол.....                                                                                                                                                                | 91        |
| 3.3 Дослідження процесу іонного забарвлення та структурних особливостей базових стекол в оксидній системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .....                                                                                                                    | 100       |
| 3.4 Розробка практичного складу матричної склосмалі, яка не містить Плюмбуму.....                                                                                                                                                                                                                     | 112       |
| 3.5 Дослідження іонного забарвлення $\text{CuO}$ , $\text{CoO}$ , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $\text{NiO}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ прозорої матричної емалі в системі $\text{R}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ ..... | 119       |
| 3.6 Отримання емалей жовто-червоної гами, що забарвлені кадмій сульфоселенідами.....                                                                                                                                                                                                                  | 130       |
| 3.7 Глушіння прозорої матричної емалі, яка не містить Плюмбум, за допомогою $\text{TiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , $\text{MoO}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....                                                                   | 135       |

3.8 Дослідження процесів зміни структури та фазоутворення в системі  $R_2O-BaO-ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$  при введенні додатків  $TiO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $Fe_2O_3$ .....140

3.9 Дослідження процесу забарвлення емалевих покриттів на основі матричного емалевого скла у разі сумісного введення глушників і барвників..147

3.10 Колірна гамма, склади та оптико-колірні характеристики розроблених безплюмбатних емалевих покриттів для виробів ювелірного та художнього призначення .....154

3.11 Висновки за розділом 3.....159

## **РОЗДІЛ 4 РОЗРОБКА МАЛОФЛУОРИСТИХ БІЛИХ ТА СВІТЛОЗАБАРВЛЕНИХ ЕМАЛЕЙ .....161**

4.1 Вимоги до технологічних, функціональних та декоративно-естетичних властивостей покривних емалей для сталевих виробів.....161

4.2 Розробка математичних моделей для розрахунку коефіцієнту дифузного відбиття емалевих покриттів та отримання малофлуористої титанової емалі зі зниженою температурою випалу.....164

4.3 Дослідження впливу  $K_2O$  та малих модифікуючих додатків  $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $MoO_3$  на властивості титанових емалей із зниженим вмістом Флуору.....169

4.4 Дослідження процесу глушіння в титанових емалях із зниженим вмістом Флуору.....179

4.5 Висновки за розділом 4.....183

## **РОЗДІЛ 5 РОЗРОБКА СКЛАДІВ ПІГМЕНТНОЗАБАРВЛЕНИХ ЕМАЛЕЙ, ЯКІ НЕ МІСТЯТЬ ФЛУОР.....185**

5.1 Вимоги до властивостей склооснови для пігментного способу забарвлення покриттів.....185

5.2 Дослідження впливу співвідношення оксидів базової натрійборосилікатної системи на оптико-колірні характеристики емалевих покриттів на склооснові, яка не містить Флуор.....189

5.3 Дослідження процесів, які відбуваються при випалі емалевих покриттів з селенокадмієвим червоним та кадмієвим жовтим пігментами.....193



5.4. Розробка практичного складу склооснови, що не містить Флуор, для пігментного способу забарвлення.....202

5.4.1 Вплив модифікуючих додатків на структуру і властивості емалевих склофрит та процеси формування кольорових покриттів.....202

5.4.2 Розробка складу емалі із заданим цільовим комплексом властивостей.....213

5.5 Висновки за розділом 5.....216

## **РОЗДІЛ 6 РОЗРОБКА МЕТОДУ КОЛІРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ЕМАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ, ЩО ЗАБАРВЛЕНІ ПІГМЕНТАМИ.....218**

6.1 Аналіз впливу вмісту пігментів на колірні характеристики емалевих покриттів.....218

6.2. Розробка методу колірного моделювання для отримання емалевих покриттів із заданими колірними характеристиками.....236

6.2.1 Теоретичні основи методики побудови математичних моделей для прогнозування колірних характеристик забарвлених матеріалів.....236

6.2.2 Розробка методу колірного моделювання емалевих покриттів, що забарвлені пігментами.....238

6.3 Висновки за розділом 6.....250

## **РОЗДІЛ 7 ВИРОБНИЧІ ВИПРОБУВАННЯ РОЗРОБЛЕНИХ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ЕМАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ РІЗНИХ МЕТАЛІВ.....252**

7.1 Особливості технології отримання емалевих покриттів на міді.....252

7.2 Виробничі випробування емалей, які не містять сполук Плюмбуму, для художніх та ювелірних виробів .....255

7.3 Технологічні випробування малофлуористих білих та світлозабарвлених титанових емалей.....260

7.4 Виробничі випробування безфлуористих покривних забарвлених емалей.....263

7.5 Порівняльна характеристика відомих виробничих і кращих дослідних емалевих покриттів.....266

|                                                                                                                                                                                                           |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>ТЕХНОЛОГІЧНА БЛОК-СХЕМА ОДЕРЖАННЯ БЕЗПЛЮМБАТНИХ ЕМАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ МІДІ.....</b>                                                                                                                   | <b>268</b> |
| <b>ТЕХНОЛОГІЧНА БЛОК-СХЕМА ОДЕРЖАННЯ БЕЗФЛУОРИСТИХ ТА МАЛОФЛУОРИСТИХ ЯСКРАВОЗАБАРВЛЕНИХ ТА БІЛИХ ЕМАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ СТАЛІ.....</b>                                                                    | <b>269</b> |
| <b>ВИСНОВКИ.....</b>                                                                                                                                                                                      | <b>270</b> |
| <b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>                                                                                                                                                                    | <b>275</b> |
| <b>ДОДАТОК А</b> Хімічні склади та властивості художніх та ювелірних емалей для золота, срібла та міді.....                                                                                               | 307        |
| <b>ДОДАТОК Б</b> Хімічні склади та властивості покривних емалей.....                                                                                                                                      | 312        |
| <b>ДОДАТОК В</b> Хімічні склади та властивості дослідних безплюмбатних емалей для золота, срібла та міді.....                                                                                             | 328        |
| <b>ДОДАТОК Г</b> Хімічні склади та властивості дослідних покривних безфлюорних емалей.....                                                                                                                | 336        |
| <b>ДОДАТОК Д</b> Приклад обробки експериментальних даних в програмі MathCad® для аналізу зв'язку «вміст пігменту – параметр кольору».....                                                                 | 342        |
| <b>ДОДАТОК Ж</b> Приклад обробки експериментальних даних в програмі MathCad® для побудови математичних моделей «склад–координата кольору» для трикомпонентних систем.....                                 | 349        |
| <b>ДОДАТОК З</b> Акт виробничих випробувань художніх силікатних емалей.....                                                                                                                               | 354        |
| <b>ДОДАТОК И</b> Акт виробничих випробувань емалей, які не містять сполук Плюмбуму, для ювелірних та художній виробів із міді, золота, срібла.....                                                        | 357        |
| <b>ДОДАТОК К</b> Довідка про впровадження матеріалів дисертаційної роботи в практику навчального процесу.....                                                                                             | 361        |
| <b>ДОДАТОК Л</b> Фото декоративно-прикладних виробів в різних техніках емалювання.....                                                                                                                    | 362        |
| <b>ДОДАТОК М</b> Договір про виконання науково-дослідних робіт та виготовлення експериментальних зразків між ДВНЗ УДХТУ та Компанією «Richemont International SA Varinor SA » м. Делемонт, Швейцарія..... | 363        |
| <b>ДОДАТОК Н</b> Акт здачі-приймання науково-технічної продукції.....                                                                                                                                     | 367        |

|                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>ДОДАТОК О</b> Акт виробничих випробувань малофтористих білих титанових емалей.....             | 370 |
| <b>ДОДАТОК П</b> Акт впровадження малофтористих сіро-блакитних і кремових емалевих покриттів..... | 374 |
| <b>ДОДАТОК Р</b> Акт виробничих випробувань безфтористих покривних забарвлених емалей.....        | 378 |
| <b>ДОДАТОК С</b> Розрахунок економічного ефекту.....                                              | 382 |
| <b>ДОДАТОК Т</b> Список опублікованих праць за темою дисертації.....                              | 388 |