

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

Рижова Ольга Петрівна

УДК 666.293.522

**НАУКОВІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ КОЛЬОРОВИХ
ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ СКЛОЕМАЛЕЙ**

05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Харків – 2020

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі хімічної технології кераміки та скла ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Міністерство освіти і науки України.

Науковий консультант доктор технічних наук, професор
Голеус Віктор Іванович,
Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, завідувач кафедри хімічної технології кераміки та скла.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Брагіна Людмила Лазарівна,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей

доктор технічних наук, професор
Луцюк Ірина Володимирівна
Національний університет «Львівська політехніка», професор кафедри хімічної технології силікатів
доктор технічних наук;

доктор технічних наук, професор
Пащенко Євген Олександрович
Інститут надтвердих матеріалів імені В. М. Бакуля НАН України, м. Київ, завідувач відділу технології формування структурованих інструментальних композитів.

Захист відбудеться «20» лютого 2020 р. о 12:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 при Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2.

Автореферат розіслано «13» січня 2020 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03
д.т.н., професор



Г.М. Шабанова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Реалізація експортної стратегії України в глобальні ринки можлива за умови високої якості товарів, їхньої екологічної та декоративно-естетичної привабливості.

Масштабність розвитку світової емальовальної галузі промисловості підтверджується кожні два роки на Міжнародних конгресах з емальовання, зокрема на останньому в травні 2018 року в м. Чикаго (США). Наприклад, одна з найбільших корпорацій галузі FERRO Corporation, затвердила у своїй концепції до 2020 року досягти обсягу продаж 1,7 млрд доларів США. У складі емалевих фрит для сталевих виробів господарчо-побутового призначення присутній такий компонент, як Флуор – до 10 мас.%, половина його під час варіння фрити вивірюється в навколишнє середовище, у якому він є реакційно-спроможним та впливає на руйнування озонового шару. Тому питання екологічної безпеки від викидів Флуору в навколишнє середовище таких багатотоннажних виробництв можна вирішувати як побудовою очисних споруд, так і виведенням флуоридів зі складів емалевих фрит.

Склади емалей для виробів ювелірного та художнього призначення із золота, срібла та міді можуть вміщувати більш ніж 65 мас.% PbO – дуже токсичного, коштовного та дефіцитного компоненту. У 2011 році досягнуто Глобального альянсу серед 194 держав зі створення нормативно-правової бази щодо припинення використання до 2020 року фарб, що вміщують Плюмбум. Розробка емалей без одного із найшкідливіших елементів для здоров'я людини – Плюмбуму – є радикальним рішенням екологічної безпеки.

Колір є одним із основних показників естетичної оцінки якості матеріалів і виробів, особливо для продукції ювелірного та художнього спрямування. Українські художники-емальєри користуються емалями переважно імпортного виробництва, так як в Україні вони майже не виготовляються, а існуюча палітра кольорових емалей далеко не завжди задовольняє творчим задумам художника. «Колориметричною проблемою» №1 в промисловості є знаходження співвідношення двох-трьох і більше компонентів для відтворення кольору зразка із заданими колірними характеристиками. У напрямках прогнозування кольору друкарського паперу, непрозорої пігментованої пластмаси, лакофарб тощо є багаточисленний досвід і на сьогодні досягнутий великий прогрес. Але для матеріалів, які отримують за високих температур, таких як склоемалеві покриття, розробка методу колірного моделювання є надскладним завданням. Це особливо актуально у зв'язку із використанням сучасних 3-D технологій для створення художнього оздоблення виробів і рішенням проблеми із випуском різних партій продукції однакового колірного тону.

Тому відтворення і, тим більше, прогнозування кольору емалевого покриття згідно із заданими характеристикам еталонного зразка є складною науково-практичною проблемою, а тема з розвитку наукових основ технології екологічно безпечних склоемалевих покриттів для різних металів, принципів регулювання та методу моделювання їхнього кольору є дуже актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалася відповідно до планів науково-дослідних робіт кафедри хімічної технології кераміки та скла Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» за державними бюджетними темами Міністерства освіти і науки України: «Наукові основи технології нових скломатеріалів та склопокриттів антикорозійного та електротехнічного призначення» (ДР №0114U002486), «Удосконалення енергоощадних та ресурсозберігаючих технологій у виробництві скловиробів, склоемалей та керамічних матеріалів» (ДР №0115U001766), «Дослідження та розробка основ технології склопокриттів, склокристалічних та керамічних матеріалів різного функціонального призначення» (ДР №0118U000914), де здобувач був виконавцем, та госпдоговірною темою «Розробка складу білої покривної емалі для сталевих емальованих виробів» (ДР №0115U004393), міжнародним договором № 03/184826 «Проведення НДР з розробки безсвинцевих екологічно безпечних склоемалей, виготовлення експериментальних зразків та передача їх для проведення тестових випробувань в умовах замовника» (ДВНЗ УДХТУ та компанія «Richemont International SA Varinor SA», м. Делемонт, Швейцарія), де здобувач був науковим керівником.

Мета і завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи є розвиток наукових основ технології екологічно безпечних захисно-декоративних склоемалевих покриттів широкої колірної гами по сталі і кольоровим металам, а також принципів регулювання та прогнозування їхніх колірних характеристик.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

1. Обґрунтувати вибір базової системи для отримання на кольорових металах емалей, які не містять Плюмбум; визначити області склоутворення і дослідити властивості базових стекел; встановити область стекел, які утворюють на мідній основі найбільш якісні покриття.

2. Встановити особливості забарвлення стекел різного хімічного складу в безплюмбатній системі з урахуванням їхніх структурних особливостей та кислотно-основних властивостей барвниками, які найбільш широко використовуються для отримання кольорових стекел і емалей.

3. Розробити склад матричної прозорої емалі для міді художнього та ювелірного призначення із заданим комплексом властивостей на основі результатів аналізу хімічних складів, відомих у технічній літературі склоемалей та досліджень стекел базової безплюмбатної системи.

4. Виявити залежності колірних характеристик стекел та покриттів на основі матричної прозорої склоемалі від вмісту барвників іонних CoO , NiO , CuO , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Fe_2O_3 і молекулярних CdS nCdSe .

5. Для отримання непрозорих покриттів визначити особливості глушіння і встановити характер зміни властивостей та структури матричної прозорої склоемалі під час уведення в її хімічний склад додатків ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_5 ,

Na_2SiF_6 , TiO_2 , MoO_3 , Fe_2O_3 , а також оцінити сумісність і колористичні можливості парних композицій барвник – глушник.

6. Розробити білу та світлозабарвлені титанові емалі зі зниженим вмістом екологічно небезпечного для навколишнього середовища елемента Флуора та температурою випалу на $30\text{--}50^\circ\text{C}$ нижче, ніж температура випалу стандартної емалі ЕСП-117, та дослідити процеси її глушіння.

7. Дослідити процеси, які відбуваються під час випалу емалевих покриттів, у системі «пігмент – склофрита» залежно від виду пігменту та типу склофрити (флуориста або безфлуориста), встановити раціональне співвідношення основних компонентів безфлуористої склоемалі $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})\text{--}\text{V}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{TiO}_2\text{--}\text{P}_2\text{O}_5\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{CaO}$ та виявити модифікуючі добавки, які покращують оптико-колірні характеристики покриттів; розробити склооснову, що не містить Флуор, для отримання пігментнозабарвлених склопокриттів.

8. Встановити залежність колірних характеристик емалевих покриттів, що забарвлені пігментами, від вмісту окремих пігментів або складу їхніх сумішей та розробити метод колірного моделювання, за допомогою якого можна спрогнозувати колористичні можливості суміші пігментів, а для забезпечення заданих колірних характеристик зразка заздалегідь розрахувати необхідне співвідношення пігментів.

Об'єкт дослідження: технологічні процеси екологічно безпечних захисно-декоративних склоемалевих покриттів широкої колірної гами на сталі і кольорових металах.

Предмет дослідження: закономірності формування кольору емалевих покриттів на основі екологічно безпечних склофрит, що не містять сполук плюмбуму й обмежені низьким вмістом сполук флуору, технологічні параметри їхнього одержання.

Наукова новизна отриманих результатів.

Розроблені наукові основи технології екологічних склоемалевих покриттів широкої колірної гами для різних металів, принципи регулювання та прогнозування їхнього кольору, а саме:

- науково обґрунтовано та експериментально доведено, що отримання на кольорових металах емалевих покриттів, які не вміщують Плюмбум, можливе на основі стекол системи $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{BaO}\text{--}\text{V}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$; за комплексом визначених властивостей та здатності утворювати найбільш якісні покриття на мідній основі виділена область базової системи, мол. %: Na_2O – $24,2\text{--}40,5$; BaO – $5,0\text{--}10,0$; V_2O_3 – $15,2\text{--}30,5$; SiO_2 – $24,0\text{--}53,5$, яка в порівнянні з межами цих компонентів у відомих складах безплюмбатних емалей характеризується збільшеним у 2 рази вмістом V_2O_3 і відносно невеликим вмістом SiO_2 ;

- встановлені основні тенденції зміни колірного тону стекол системи $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{BaO}\text{--}\text{V}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$, які суттєво відрізняються за хімічним складом та забарвлені іонними барвниками, з огляду на розташування максимумів ІЧ-спектрів стекол та їхні кислотно-основні властивості; останні оцінювались двома розрахунковими структурними параметрами: f_{Si} – ступінь зв'язності кремнекисневого каркасу і Ψ_{B} – орієнтовний показник координаційного стану

Бору у структурі скла. Доведено, що між колірним тоном λ та Ψ_B існує значний кореляційний зв'язок для стекол, забарвлених CuO $r^* = -0,83$ і CoO $r^* = -0,87$ та слабкий – для стекол, забарвлених $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – $r^* = 0,5$;

- виявлені закономірності забарвлення однієї скломатриці й емалевого покриття на її основі в системі $\text{R}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ низкою іонних барвників. Незалежно від вмісту барвників, вони надають однаковий колірний тон як стеклам, так і покриттям на основі цих стекол, а саме: CuO (1,0–3,0 мас.%) $\lambda = 489-494$ нм (синьо-зелений), Fe_2O_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), CoO (0,5–1,0 мас.%) $\lambda = 441-463$ нм (синьо-фіолетовий), NiO (0,5–1,0 мас.%) $\lambda_{\text{скла}} = 559'-571'$ нм, $\lambda_{\text{покриттів}} = 598-629$ нм (коричневий). Доведено, 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 MoO_3 , в результаті якого виникає явище опалесценції, а саме: за рахунок дифракції під час розповсюдження хвиль у мікронеоднорідному середовищі, у 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 введення в будь-який матеріал (скло, пігмент, ситал, метал) певних компонентів в незначній кількості для модифікації його властивостей, вперше виявлено наступне: «малий додаток» Fe_2O_3 у кількості 0,25 мас.% у складі безплюмбатних 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.% у складі безфлуористих склоемалей на основі базової системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ активізує процеси ліквідаційного 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 в 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 λ , чистоту кольору P та наносить колірні характеристики матеріалів на графік МКО, вперше доведено, що за картиною розташування точок кольору, по-перше, можна робити прогнози відносно рівноваги, яка

утворюється між іонними забарвлювальними комплексами під час варіння скла, по-друге, про колористичні можливості суміші пігментів

- вперше у сфері 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:

- розроблені склади емалевих стекел для кольорових металів, які не містять Плюмбуму, та основи технології виробів з їх використанням. Нові емалі широкої палітри кольорів і різного ступеню прозорості, що створені на основі матричної прозорої емалі (Пат.118614 України на винахід, МПК С03С8/04 №а 2017 04538 Заяв. 10.05.2017 опубл. 11.02.2019 Бюл. №3), характеризуються однаковим інтервалом випалу 780 – 820°C. Емалі пройшли випробування в майстерні Музею українського живопису (м. Дніпро), на підприємстві з виготовлення ювелірних виробів, компанія «Diadema» (м. Вінниця) та рекомендовані для впровадження у виробництво художніх та ювелірних виробів. Палітра емалевих покриттів та вироби з них представлені під час доповіді на 24 Міжнародному Конгресі емальєрів в м. Чікаго у 2018 р. Згідно з міжнародним договором між ДВНЗ УДХТУ та компанією «Richemont International SA Varinor SA» м. Делемонт, Швейцарія, виготовлені і передані замовнику емалеві стекла у вигляді порошку та емальовані мідні зразки;

- створений каталог зразків кольорів, у якому представлені склооснови, кількість барвників, глушників, відновників та оптико-колірні характеристики емалевих покриттів, що не містять Плюмбум. Назва кольорів відповідає назвам в системі RAL. Палітра розроблених емалей ювелірного та художнього призначення включає прозорий фондон і 53 кольори: жовто-червоні (№№ 1-11), синьо-зелені (№№ 12-28), оливково-гірчичні (№№ 29-36), пастельні (№№ 37-44) та коричнево-чорні (№№ 45-53);

- розроблені склади білих і світлозабарвлених титанових емалей, що вміщують знижену кількість Флуору (Пат.115621 України на винахід: МПК С03С 8/02, С03С 8/12, С03С 8/08. Склоемаль для одержання титанових покриттів; Пат. 102911 України на винахід, МПК (2013.01) С03С 8/02 (2006.01), С03С 8/00, С03С 1/04 (2006.01) Емалевий шлікер для одержання безфтористих склопокриттів блакитного кольору; Пат. 114844 України на винахід: МПК С03С 8/02, С03С 8/12. Технологічні особливості виробництва запропонованих емалей дозволяють здійснювати високотемпературні операції варіння на 120°C нижче відомих, а випалу покриттів – на 30–50°C, що в час тотальної економії паливно-енергетичних ресурсів дуже актуально. Малофлуористі білі титанові емалі були зварені та пройшли випробування у виробничих умовах ТОВ «Новомосковський посуд» і рекомендовані до серійного впровадження на заводах з випуску емальованих виробів господарчо-побутового призначення, а малофлуористі світлозабарвлені кремова і сіро-блакитна емалі впроваджені на

даному підприємстві для зовнішнього та внутрішнього емалювання посуду широкого асортименту. Розроблені емалі також наносили на кольорові метали, вони пройшли випробування на підприємстві з виготовлення ювелірних виробів (компанія «Diadema», м. Вінниця) та рекомендовані до впровадження на підприємствах із виготовлення продукції художнього і ювелірного призначення;

- для отримання яскравозабарвлених емалевих покриттів зі зниженою на 30–50°C температурою випалу розроблений склад безфлуористої фрити (Пат. 28677 України на винахід, МПК⁶ С 03 С 8/02. Безфториста фрита для кольорового емалевого покриття), яка випробувана з використанням різних пігментів у виробництві емальованого посуду та рекомендована до впровадження на підприємствах із випуску виробів господарчо-побутового призначення;

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

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

Особистий внесок здобувача. Наукові положення і практичні результати, які викладені в дисертаційній роботі, отримані особисто здобувачем, серед них:

- системний аналіз патентної та науково-технічної літератури стосовно складів і властивостей емалей для різних металевих основ, формування вимог для різного типу емалей, механізмів забарвлення стекол і покриттів та фактори впливу на колірні характеристики;

- безпосередня участь у постановці мети і вирішення завдань, розглянутих у роботі, вибір об'єкта і предмета досліджень, методик експерименту та його проведення;

- вивчення видів колориметричних систем, які використовуються в промисловості та розробка технічного завдання для створення комп'ютерної програми з обробки результатів колірних вимірювань;

- математична обробка експериментальних даних, їхній аналіз і інтерпретація;

- формулювання основних висновків, представлення їх на конференціях, підготовка публікацій, патентів;

- безпосередня участь у виробничих випробуваннях розроблених складів емалей.

Автор висловлює щиру подяку к.т.н., ст. наук. співр. Положаю С.Г. за суттєву допомогу в розробці комп'ютерних програм з обробки колірних характеристик експериментальних матеріалів.

Внесок співавторів спільних публікацій полягає в участі в експериментальних дослідженнях, обговоренні отриманих результатів, підготовці публікацій та доповідей за результатами досліджень.

Апробація результатів. Результати роботи доповідались на Міжнародних конференціях та конгресах: Товариства імені Д. І. Менделєєва (РФ, 2012 р.); «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» (Дніпропетровськ, 2013 р.); «Економіка та сучасні технології» (Чернівці, 2015 р.); «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких і неметалевих матеріалів» (Харків, 2016 р.); Науковій конференції з міжнародною участю (Болгарія, Разград, 2016 р.); Конгресі емальєрів (США, Чікаго, 2018 р.); «Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів (Дніпро, 2018 р.).

Публікації. Основні наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 38 наукових публікаціях, у тому числі 21 статті у фахових виданнях України (з них 4 – в журналах, що входять до науково-метричної бази Scopus, 3 – у виданнях держав Європейського Союзу), 5 патентів України на винахід, 12 – тези доповідей.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами, вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел, та додатків. Загальний обсяг дисертації складає 274 сторінки, 75 рисунків за текстом, 53 таблиці за текстом, 328 найменувань використаних літературних джерел на 32 сторінках та 17 додатків на 86 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

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

На основі аналізу науково-технічної літератури з теорії кольору та колориметрії встановлено, що для розробки методу колірного моделювання (МКМ) найбільш раціональною є модель CIE XYZ. Вона являється майстер-моделлю практично для всіх інших колірних моделей, які використовуються в технічних областях. Закон оптичного змішування кольорів Грассмана встановлює тримірність кольору: тобто для його визначення необхідні три характеристики. Міжнародна колориметрична система МКО передбачає можливість визначення кольору або координатами кольору (XYZ), або координатами колірності (x, y) і світлотою (L), або колірним тоном (λ), чистотою (P) і світлотою (L).

За різними джерелами інформації проаналізована залежність кольору скла від виду іонно-координаційних комплексів елементів перехідних та рідкоземельних металів. Більш одноманітна інформація стосується невеликої кількості іонів, зокрема, Хрому, Церію, Кобальту та Празеодиму, Неодиму, Ербію. Особливі інформаційні розбіжності в колірних відтінках скла зафіксовані у випадку іонів, які можуть знаходитись у склі в декількох ступенях окиснення, особливо, Mn, Cu, Fe, V, Ti, а також Ni. Рівновага, яка встановлюється між іонами одного елемента в різних ступенях окиснення та різної координації визначається, насамперед, складом основного скла і відповідно його структурою та кислотно-основними властивостями.

Емалі художнього і ювелірного призначення дуже відрізняються за складом і технологічними параметрами і тому потребують у процесі виготовлення виробу багаторазового послідовного нанесення і випалу різнокольорових емалевих шарів – до 10–15 разів. При цьому емалі повинні витримувати багатостадійний випал – не тьмяніти та не змінювати свій колір. Доцільною є розробка матричної емалі, на основі якої можливо буде здійснювати розширення колірного асортименту емалевих покриттів.

Крім того, досліджень із приводу того, які фази виділяються під час глушіння емалей, що не містять Плюмбум, у літературних джерелах не знайдено.

Розглянуті особливості отримання ахроматичного білого кольору покриття за механізмом виділення глушника. З огляду на складний і дуже різний хімічний склад емалей залежно від їх функціонального призначення, розглянуто процеси глушіння, а також роль у цих процесах компонентів, які знаходяться в емалевих складах у незначній кількості (до 1,0–2,0 мас.%).

Кольорове глушіння пігментами має ту перевагу перед забарвленням під час варки, що частки пігменту, які знаходяться в склі у нерозчинному рівномірно розподільному стані, менш чутливі до коливань складу та умов випалу, ніж забарвлювальні іони, що входять в структуру скла. Велику роль відіграє заглушеність самої склооснови: чим більша заглушеність, тим нижча яскравість та більша світлота емалі.

Пігменти є дорогим матеріалом, тому вибір оптимальної кількості цих компонентів дозволить знизити собівартість продукції. Для розширення колірного асортименту виробів доцільно розробити метод колірного моделювання, який дозволить на основі однієї фрити під час змішування обмеженої кількості основних пігментів отримати широку колірну палітру.

У другому розділі надані основні поняття та визначення, які використовуються в роботі, а також методи дослідження фізико-хімічних властивостей і структури стекел та покриттів і їх колірних характеристик.

Матричне емалеве скло (матрична емаль) – це емалеве скло (емаль), у якому співвідношення основних оксидів залишається постійним, а до його складу вводяться додаткові компоненти (глушники, барвники), які залежно від поставленого завдання забезпечують технологічні, експлуатаційні або декоративні якості покриття.

Під час складання сировинних шихт дослідних стекол використовували тонкомелений кварцовий пісок, а також технічні сировинні матеріали марки «хч» та «чда». Варіння емалевих фрит проводили в шамотних та корундових тиглях за температури 1250–1270°C протягом 60–90 хв. до готовності з наступною грануляцією розплаву у воду; суху грануляцію розплаву застосовували для склоемалей, які наносяться на мідь.

Для отримання покриттів на міді склофрити подрібнювали в агатових барабанах у планетарному млині до проходження через сито № 0063. Шлікер готували за таким рецептом: 100,0 мас.ч. фрити, 3,3 мл органічної зв'язки, 40,0 мл води. У якості органічної зв'язки для приготування шлікеру використовували желеподібну масу із насіння айви.

Художні і ювелірні емальовані вироби виконувалися в техніці перегордчатої емалі та живописної емалі по білому ґрунті.

Для отримання шлікерів кольорових і білих емалей для сталі помел дослідних фрит здійснювався у фарфорових барабанах до повного проходження через сито №02 за рецептом, мас.ч: фрита – 100,0; глина часів-ярська – 4,0–6,0; пігменти – 1,0–6,0 (для кольорових покриттів), електроліти – 0,4–1,3; вода – 40,0 мл.

Комплексний термічний аналіз емалевих фрит та керамічних пігментів здійснювали на дериватографі Q-1500D системи Ф. Паулік, Н. Паулік, Н. Ердей.

Структуру скла за допомогою ІЧ-спектроскопії вивчали на суміщеному інфрачервоному Фур'є спектрофотометрі Nicolet iS10.

Рентгенофазовий аналіз порошків емалевих фрит проводили на дифрактометрі ДРОН-3 в $\text{Cu}_{K\alpha}$ випромінюванні.

Електронномікроскопічні дослідження поверхні сколу скла – за допомогою растрового електронного мікроскопу «Tescan Mira 3 LMU».

Мікроснімки поверхні закристалізованого скла знімали за допомогою оптичного мікроскопу NU-2.

Температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР), температуру початку розм'якшення (ТПР) – визначали на кварцовому дилатометрі ДКВ-5А; показник заломлення скла n_D – імерсійним методом; водостійкість фрит (W) – зерновим методом; кристалізаційну здатність стекол та емалей – політермічним методом в градієнтній печі.

Координати кольору (X, Y, Z), коефіцієнт дифузного відбиття (КДВ) покриттів вимірювали на компараторі кольору КЦ-3 у відбитому світлі відносно джерела світла «А».

Відносно джерела світла «С» визначали координати кольору (X, Y, Z) та розраховували ступінь жовтизни (G, %) за наступною формулою :

$$G = [(1,28X - 1,06Z) / Y] \cdot 100 \quad (1)$$

Чим вище G, тим більший жовтий відтінок має покриття, при $G \sim 0$ емаль має ахроматичний білий колір, а при $G < 0$ володіє блакитним відтінком.

Коефіцієнт дзеркального відбиття (КДЗВ) покриттів вимірювали на блискомірі ФБ-2.

$$\frac{x-x_M}{x_M-x_6} = \frac{y-y_M}{y_M-y_6} \quad (3)$$

Розрахуємо для прикладу рівняння прямої, всі точки якої будуть відповідати кольорам з однаковою $\lambda_M=700$ нм під час використання стандартного джерела освітлення «А»; точки білого і монохроматичного світла мають наступні координати колірності.

Джерело А: $x_6=0,4476$, $y_6=0,4074$; $\lambda_M=700$ нм: $x_M=0,7347$, $y_M=0,2653$.

$$\frac{x-0,4476}{0,7347-0,4476} = \frac{y-0,4074}{0,2653-0,4074}.$$

Після математичних перерахунків отримуємо рівняння прямої, всі точки якої будуть відповідати кольорам з однаковою $\lambda_M=700$ нм

$$0,1421 x + 0,2871 y - 0,1806 = 0. \quad (4)$$

Аналогічні розрахунки проведені для $\lambda_M=400$ нм. Рівняння прямої, всі точки якої будуть відповідати кольорам з однаковою $\lambda_M=400$ нм має вигляд

$$0,4026 x + 0,2743 y - 0,0684 = 0. \quad (5)$$

Тобто для розділення площини графіка МКО на область спектральних і пурпурних кольорів необхідно використовувати рівняння (4), (5).

1.5 Для нанесення ліній постійної чистоти кольору використовувати наступне рівняння

$$P = \frac{y_M}{y} \frac{x-x_6}{x_M-x_6} = \frac{y_M}{y} \frac{x-x_M}{x_M-x_6} \quad (6)$$

Етап №2. Розрахунок колірних характеристик дослідних зразків та розташування точок на площині діаграми колірності (графіку МКО).

2.1 За визначеними на компараторі КЦ-3 координатами кольору емалевих покриттів X, Y, Z, за формулами (7) розраховувати координати колірності x, y, нанести точку на графік МКО

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{X}{X+Y+Z} \\ y &= \frac{Y}{X+Y+Z} \\ z &= \frac{Z}{X+Y+Z} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

2.2 Знайти, на якій монохроматичній прямій є дослідна точка кольору, тобто якому колірному тону λ вона відповідає. За формулою 6 знайти чистоту кольору P. Світлота L дорівнює координаті кольору Y.

Усі точки на діаграмі колірності, які перебувають у полі пурпурних кольорів, тобто обмежені прямими згідно з рівнянням (4), (5), відповідають довжині хвилі додаткових кольорів, тобто мають позначку – «'».

Розробленій програмі надано назву COLOUR GLASS. Автоматична візуалізація на графіку МКО колірних точок дослідних матеріалів дає можливість робити аналіз закономірностей їхнього забарвлення.

У третьому розділі представлені дослідження з розробки фізико-хімічних основ технології склоемалей, що не містять Плюмбум, які забарвлюються під час варіння за іонним або молекулярним механізмом і

призначені як декоративно-захисні покриття для художніх та ювелірних виробів.

Сформовано вимоги до властивостей матричної безплумбатної склоемалі для міді: ТКЛР – $(100-150) \cdot 10^{-7}$ град⁻¹, ТПР – не вище за 600°C; водостійкість $W - 0-0,85$ см³/г; показник заломлення – не менше 1,5 (n_D безплумбатних емалей); температура випалу покриттів не повинна перевищувати температуру, за якої може відбутися деформація металеві підкладки або перегородок, тобто не вище 800–820°C, емалі повинні мати високі декоративні характеристики – рівномірність забарвлення, відсутність дефектів, блиск (КДЗВ) 60–100%.

Для досліджень із розробки емалей без Плюмбуму використовували в якості основи мідь і частково срібні зразки.

З огляду на технологічні особливості отримання художніх і ювелірних виробів та вимоги до властивостей даного типу склоемалей, науково обґрунтовано вибір базової системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ для синтезу емалей, які не містять Плюмбум, та досліджені властивості базових стекел. Зазначена система не описана ні в науково-технічній довідковій літературі, ні у відомій програмі «ACerS – NIST PHASE EQUILIBRIA DIAGRAMS», яка містить широку базу даних діаграм стану оксидних систем. Найбільш дослідженою є потрійна система $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, яка є базовою системою для більшості емалей різного функціонального призначення (рис. 2).

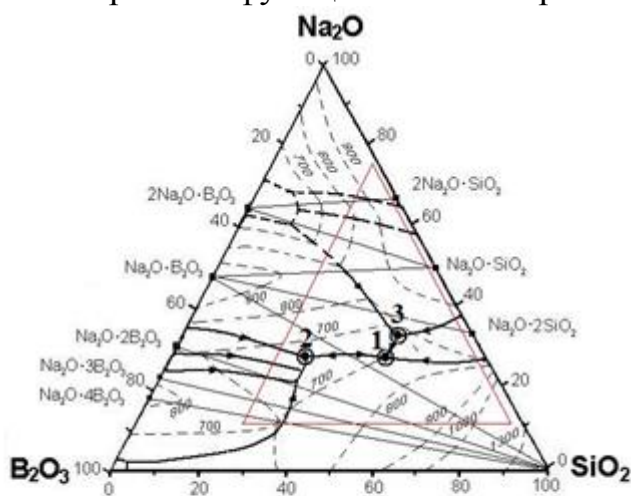


Рисунок 2 – Діаграма стану системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

— дослідна область;

1, 2, 3 – інваріантні точки

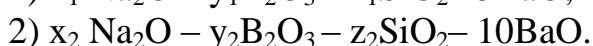
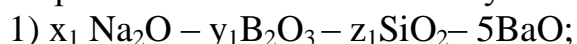
T.1 – низькотемпературна евтектика ($\text{Na}_2\text{O} - 27,0$ мас.%, $\text{B}_2\text{O}_3 - 24,0$ мас.%, $\text{SiO}_2 - 49,0$ мас.%) з температурою $510 \pm 10^\circ\text{C}$;

T.2 – низькотемпературна евтектика ($\text{Na}_2\text{O} - 25,0$ мас.%, $\text{B}_2\text{O}_3 - 38,5$ мас.%, $\text{SiO}_2 - 36,5$ мас.%) з температурою $510 \pm 10^\circ\text{C}$;

T.3 – точка подвійного підйому ($\text{Na}_2\text{O} - 32,5$ мас.%, $\text{B}_2\text{O}_3 - 17,0$ мас.%, $\text{SiO}_2 - 50,5$ мас.%) з температурою $640 \pm 10^\circ\text{C}$.

На рис. 2 виділена частина системи, що взята за основу тетраедру, на вершині якого розміщується четвертий компонент

діаграми барій оксид. Визначені області склоутворення та встановлені закономірності зміни властивостей у наступних перетинах:



У перетині $\text{BaO} 5,0$ мол.% область склоутворення відповідає вмісту, мол.%, $\text{Na}_2\text{O} - 11,0 \div 40,0$ $\text{B}_2\text{O}_3 - 16,0 \div 60,0$ $\text{SiO}_2 - 24,0 \div 68,0$ а в перетині $\text{BaO} 10,0$ мол.% область звужується по $\text{Na}_2\text{O} - 10,0 \div 24,0$ мол.%, при практично незмінній кількості $\text{B}_2\text{O}_3 - 15,0 \div 57,0$ мол.% і $\text{SiO}_2 - 23,0 \div 65,0$ мол.%.

Визначені стекла, які утворюють на мідній основі найбільш якісні покриття (оцінка 5), при цьому область цих складів у системі $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ обмежена наступним вмістом оксидів, мол. %: Na_2O 24,3 – 40,50; BaO 5,0 – 10,0; B_2O_3 15,2 – 30,5; SiO_2 36,6 – 53,5, що помітно відрізняється від відомих складів безплюмбатних емалей підвищеним у 2 рази вмістом B_2O_3 і відносно невеликим вмістом SiO_2 .

Встановлені особливості забарвлення стекол різного хімічного складу в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ барвниками CuO (2,0 мас.ч.), CoO (0,5 мас.ч.), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1,0 мас.ч.) з огляду на структурні особливості стекол та їх кислотно-основні властивості.

На всіх ІЧ-спектрах (рис. 3) присутні три основні смуги: $900 - 970 \text{ см}^{-1}$ (обумовлена наявністю в структурі скла сумісної боросилікатної сітки із тетраедрів $[\text{SiO}_4]$ та $[\text{BO}_4]$), $700-730 \text{ см}^{-1}$ та $1350-1450 \text{ см}^{-1}$ (обумовлені деформаційними і валентними коливання $[\text{BO}_3]$). Зміна максимумів і форми спектрального контуру проаналізована з огляду на два розрахункових структурних параметри f_{Si} – ступінь зв'язності кремнекисневого каркасу і Ψ_{B} – орієнтовний показник координаційного стану Бору у структурі скла та кислотно-основних властивостей розплаву.

На збільшення активності кисневих іонів (підвищення кислотності скла) впливає зменшення ступеню зв'язності кремнекисневого каркасу, а також перехід бору із $[\text{BO}_4]$ в $[\text{BO}_3]$, у зв'язку зі звільненням $1/2\text{O}^{2-}$. Було встановлено наявність кореляційного зв'язку між колірним тоном (λ) дослідних стекол та коефіцієнтом Ψ_{B} . Розрахунок коефіцієнта парної кореляції (r^*) показав сильний кореляційний зв'язок між λ та Ψ_{B} для стекол забарвлених CuO ($r^* = -0,83$) і CoO ($r^* = -0,87$). У разі забарвлення скла $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, чинник кислотно-основних властивостей скломатриці не є визначальним у формуванні кольору скла, про що свідчить низький коефіцієнт кореляції – ($r^* = 0,5$).

Визначена область стекол у системі $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ які утворюють на мідній основі найбільш якісні покриття (оцінка 5). Область

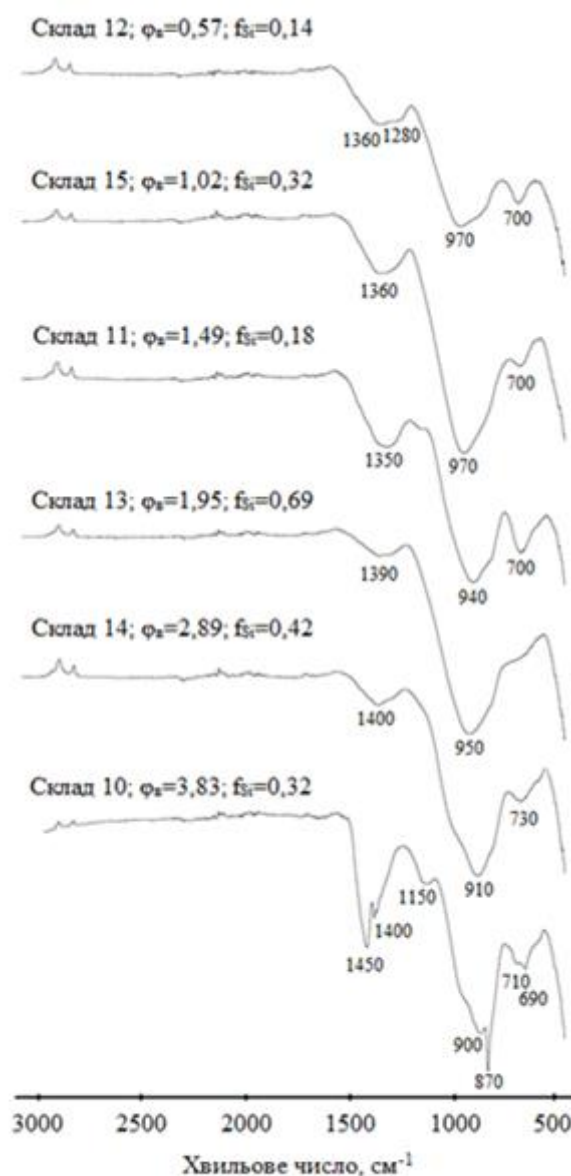


Рисунок 3 – ІЧ-спектри дослідних стекол

обмежена наступним вмістом оксидів, мол.‰: 24,2 – 40,5 Na₂O; 5,0 – 10,0 BaO; 15,2 – 30,5 B₂O₃; 36,6 – 53,5 SiO₂.

У результаті проведених досліджень розроблено хімічний склад матричного прозорого емалевого скла 33-10, мол.‰: SiO₂ – 47,08; Na₂O – 7,55; BaO – 4,5; B₂O₃ – 13,86; Σ(K₂O + Al₂O₃ + TiO₂ + ZnO) – 27,11, яке відповідає вимогам до властивостей художніх та ювелірних емалей, зазначеним вище: ТКЛР=132·10⁻⁷ град⁻¹, ТПР=550°С, W =0,19 см³/г, n_D=1,55. Після нанесення його на мідні зразки і випалу за температури 800°С, 3 хв отримано прозоре екологічне емалеве покриття високої якості з КДВ=18% та КДЗВ=69%.

Встановлені закономірності забарвлення однієї скломатриці, а саме розробленого матричного прозорого емалевого скла 33-10 в системі R₂O–BaO–ZnO–Al₂O₃–B₂O₃–TiO₂–SiO₂ низкою барвників: CoO, K₂Cr₂O₇, NiO, Fe₂O₃, які вводились в різних кількостях на плавку – від 0,5 до 2,0 %, а CuO – від 1,0 до 3,0 %, понад 100 мас.‰ основного складу.

Для всіх дослідних стекол визначені колірні характеристики та за допомогою програми COLOUR GLASS нанесені на графік МКО (рис. 4), згідно з яким видно, яким чином колір матричного скла 33-10 змінюється залежно від виду барвника та його кількості.

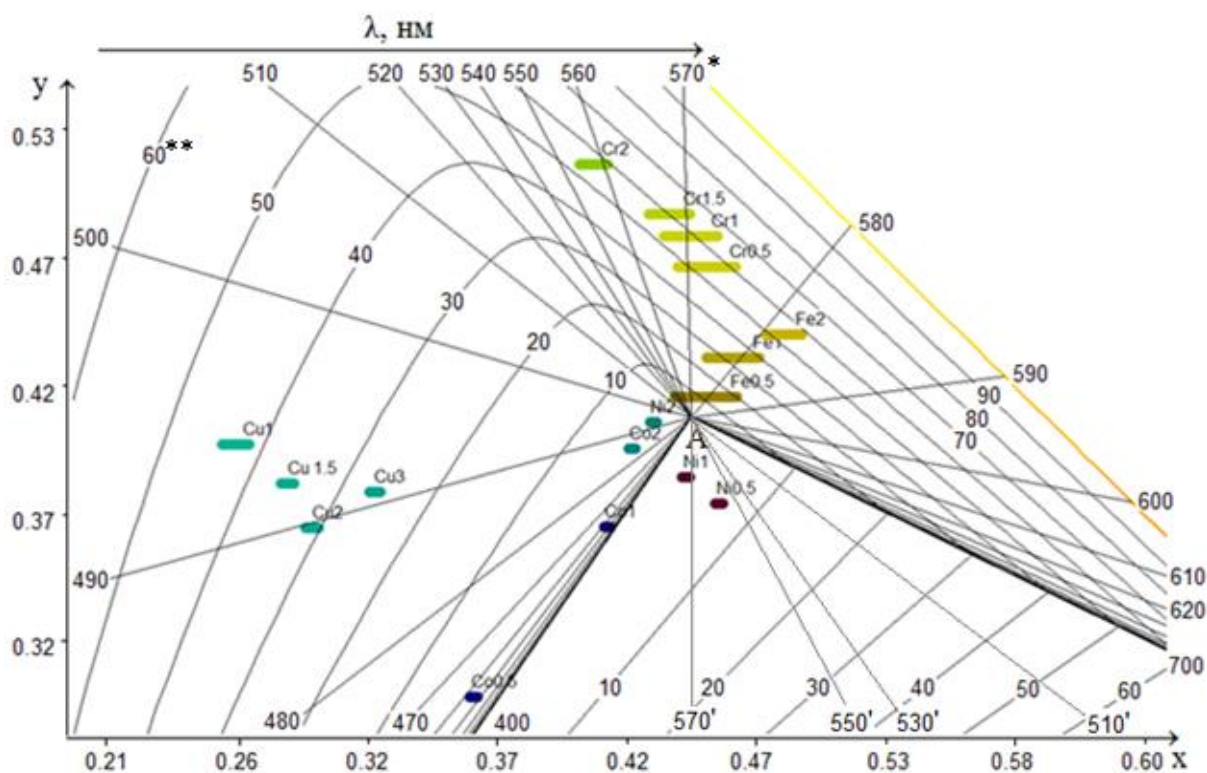


Рисунок 4 – Розташування на графіку МКО колірних характеристик матричного емалевого скла 33-10, що забарвлене CuO, CoO, K₂Cr₂O₇, NiO, Fe₂O₃ (джерело «А»):

x, y – координати колірності;

570* – колірний тон λ, нм; 570' – додаткова довжина хвилі, нм;

60** – чистота кольору P,‰; Cu1 – барвник та його кількість

Точка кольору, що відповідає координатам x, y , розташована на початку горизонтальної лінії праворуч. Довжина горизонтальних ліній відповідає світлоті (координата кольору Y). Методика, за якою визначались колірні характеристики дослідного скла: зразок товщиною 1 мм розміщувався на еталонному зразку білого кольору і аналізувався потік відбитого від зразка світла компаратором кольору КЦ-3. Усі дослідні зразки візуально були прозорими, окрім зразків з 2,0 % CoO і NiO . Тому зрозуміло, що величиною світлоти можна оцінювати ступінь забарвлення скла: чим менше значення світлоти, тим більш інтенсивно забарвлене скло і тим менша доля білого ахроматичного кольору підкладки в відбитому потоці світла.

Усі дослідні стекла наносили у 2 шари на білу титанову поверхню для того, щоб забезпечити аналогічні умови дослідження стекел і покриттів. Середня товщина випаленого шару покриття 0,2 мм. Візуалізація точок кольору дослідних покриттів представлена на рис. 5.

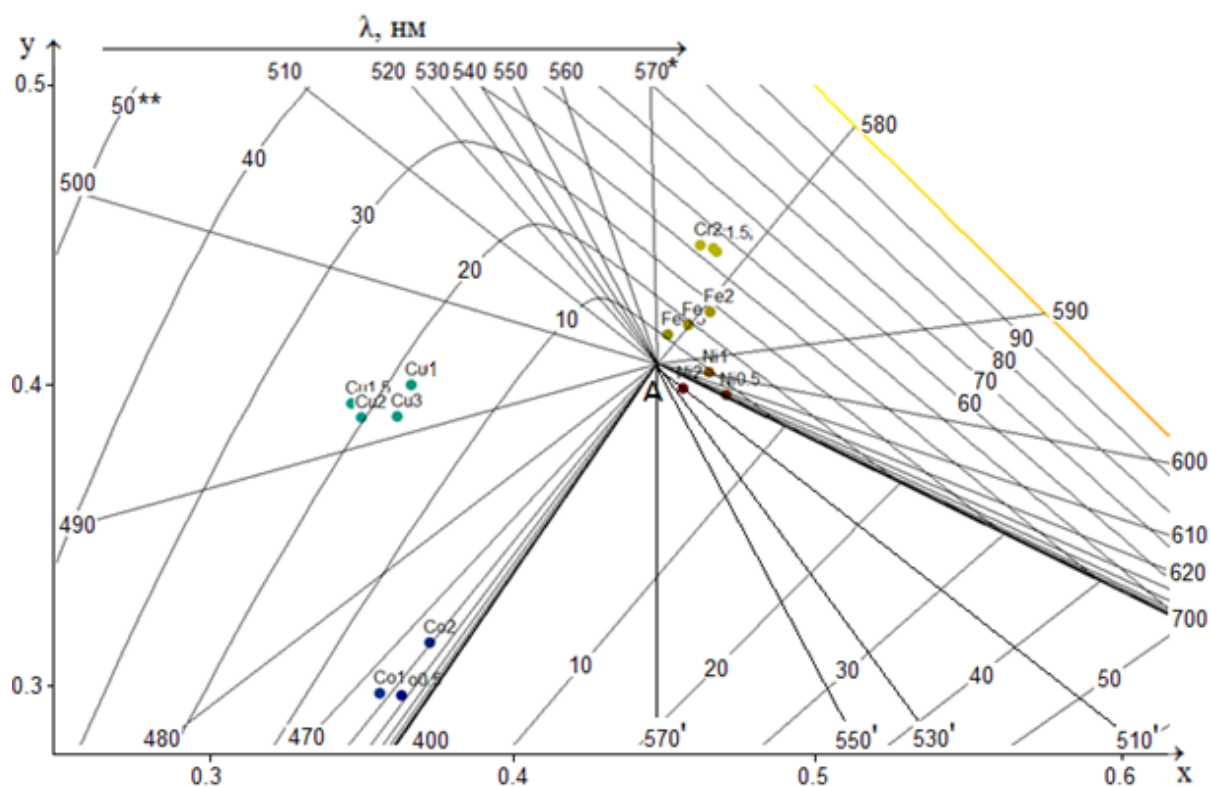


Рисунок 5 – Розташування на графіку МКО колірних характеристик покриттів на основі матричного емалевого скла 33-10, що забарвлене CuO , CoO , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NiO , Fe_2O_3

Під час варіння відбуваються складні окиснювально-відновлювальні процеси, формування структури скла й іонних забарвлювальних комплексів, і за допомогою картини розташування точок кольору (або ліній кольору) можливо робити прогнози відносно рівноваги, яка встановлюється між цими комплексами.

Наприклад (рис.4), для $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ зі збільшенням його концентрації у склі з 0,5 до 1,5 мас% довжина хвилі і чистота кольору змінюються незначно

$\lambda=573 \rightarrow 575$ нм, $P=61,3 \rightarrow 65,4\%$, а наступний крок зі збільшення концентрації цього барвника до 2,0 мас.% призводить до зміщення довжини хвилі в бік зеленої частини спектру $\lambda=560$ нм і зниження $P=59,2\%$. Тобто за такими даними можна стверджувати, що рівновага між забарвлювальними комплексами $[\text{Cr}^{3+}\text{O}_6]$ (зелений) і $[\text{Cr}^{6+}\text{O}_4]$ (жовтий) зміщується в бік хрому Cr^{3+} .

Аналізуючи експериментальні дані, проводили паралельне порівняння колірних характеристик скла і покриття на його основі. Встановлено: якщо барвники вводяться на варіння скла одного і того ж складу в системі $\text{R}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$, то незалежно від їхньої кількості вони надають однаковий колірний тон як стеклам, так і покриттям, а саме: CuO (1,0–3,0 мас.ч.) $\lambda=489-494$ нм (синьо-зелений), Fe_2O_3 (0,5–2,0 мас.ч.) $\lambda=575-585$ нм (жовтий), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,5–2,0 мас.ч.) $\lambda=570-576$ нм (жовто-зелений), CoO (0,5–1,0 мас.ч.) $\lambda=441-463$ нм (синьо-фіолетовий), NiO (0,5–1,0 мас.ч.) $\lambda_{\text{скла}}=559'-571'$ нм, $\lambda_{\text{покриття}}=598-629$ нм (коричневий).

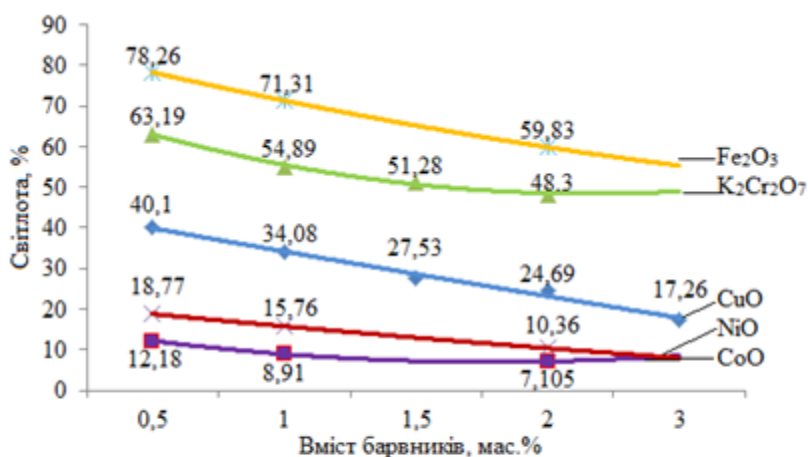
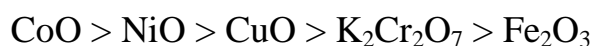


Рисунок 6 – Залежність світлоти (інтенсивності забарвлення) покриттів від виду та кількості барвника

Значення чистоти кольору скла залежить від кількості барвників (рис. 4), натомість точки кольору покриттів на основі цих стекел з відповідним барвником, розташовуються доволі близько одна від одної, тому значення чистоти кольору покриттів не суттєво залежить від кількості барвника. Більш помітно від концентрації барвника залежить інтенсивність забарвлення

стекел, а особливо покриттів на їхній основі (рис. 6).

У ряді представлені значення світлоти L (показника зворотно-пропорційного інтенсивності забарвлення) для зразків скла і покриттів з 1,0 % барвника.



$$I_{\text{скла}}, \% (\text{інтенсивність}) \leftarrow 6,31 < 6,68 < 25,37 < 50,37 \approx 49,08 \rightarrow L_{\text{скла}}, \% (\text{світлота}).$$

$$I_{\text{покриття}}, \% (\text{інтенсивність}) \leftarrow 8,91 < 15,75 < 34,17 < 54,89 < 71,31 \rightarrow L_{\text{покриття}}, \% (\text{світлота}).$$

За значеннями світлоти L можна оцінити відносну забарвлювальну здатність досліджуваних барвників. Наприклад, кобальт(II) оксид забарвлює покриття на основі прозорої матричної емалі в системі $\text{R}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2 \approx$ у 8 ($71,31 : 8,91$) разів інтенсивніше, ніж ферум(III) оксид, а, наприклад, калій біхромат в 1,6 ($54,89 : 34,17$) раза більш інтенсивно забарвлює емалеве покриття, ніж купрум(II) оксид.

Для отримання емалей жовто-червоної гами, що забарвлені кадмій сульфоселенідами, використовували модифіковане матричне прозоре емалеве

скло 33-10Ч із підвищеним вмістом ZnO, а також легкоплавке скло 5Т, яке було синтезовано розрахунковим методом із використанням сучасних програмних засобів (табл. 1).

Таблиця 1 – Хімічні склади склооснов для забарвлення кадмій сульфоселенідами (мас.%) та їхні властивості

№ скла	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZnO	$\alpha_{(20-400)} \cdot 10^7, \text{град}^{-1}$	ТПР, °С	Клас водостійкості
33-10Ч	35,0	11,9	5,9	17,5	8,4	1,3	5,4	14,6	123,1	485	HGB 3
5Т	25,0	14,0	19,35	6,64	16,0	-	6,0	13,01	132,2	490	HGB 3

Компоненти (мас. %), які вводили в шихту на варіння, понад 100 мас.% скломатриці: CdS – 4,0; Se_{ме} – 0,0 – 0,8; винна кислота (C₄H₆O₆) – 2,0; 4,0. Винна кислота забезпечує обов'язкові відновні умови варіння.

Практичний результат даних досліджень – отримання безплюмбатних емалевих покриттів жовто-червоної гама на основі скла 33-10Ч (КДЗВ 78–87%) і вишневого кольору на основі скла 5Т (КДЗВ 74–90%).

Для розробки непрозорих емалей виявляли добавки, які забезпечують заглушеність матричної емалі в системі R₂O–BaO–ZnO–Al₂O₃–B₂O₃–TiO₂–SiO₂. Виявилось, що частина «класичних» глушників або не проявляє цих властивостей – Sb₂O₅ (4–8 мас.%), Na₂SiF₆ (5–10 мас.%), або під їхнім впливом формується неякісний шар покриття – SnO₂ (5–10 мас.%), ZrO₂ (10–15 мас.%). Найбільшу заглушеність покриттям на мідних зразках (КДВ=67 і 60%) надають TiO₂ і MoO₃ в кількості 15 і 3 мас.%, відповідно. При додаванні Fe₂O₃ 0,25 мас.% були отримані покриття середнього ступеню глушіння (КДВ=46%).

Дослідження процесів зміни структури і фазоутворення в системі R₂O–BaO–ZnO–Al₂O₃–B₂O₃–TiO₂–SiO₂ під час уведення додатків TiO₂, MoO₃, Fe₂O₃ за допомогою диференційно-термічного аналізу та електронної мікроскопії виявили наступне (рис. 8 ,9).

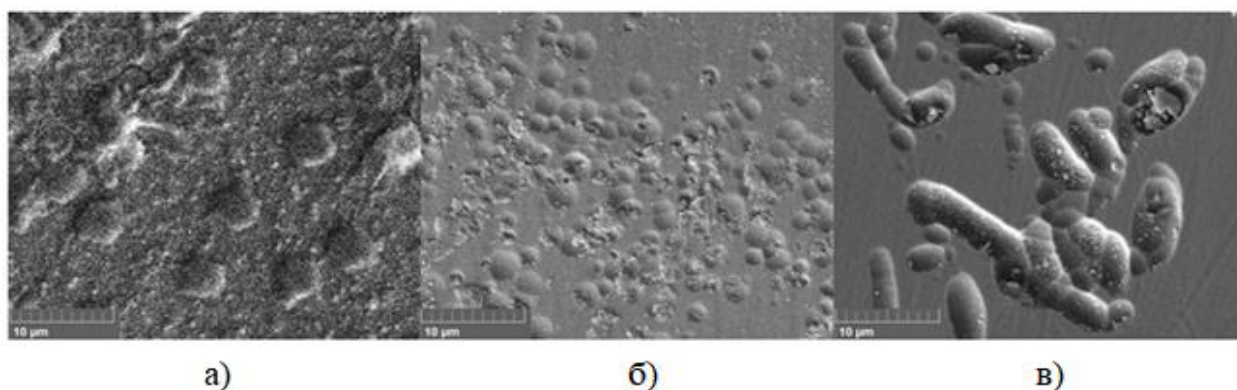


Рисунок 8 – Мікроструктура дослідних стекел: а – матричне прозоре скло 33–10; б – дослідне скло 33–10–3,0 MoO₃; в – дослідне скло 33–10–0,25 Fe₂O₃

Наявність у структурі матричного прозорого емалевого скла ліквідаційних крапель розміром близько 5 мкм (рис. 8, а); під час уведення поверхнево-

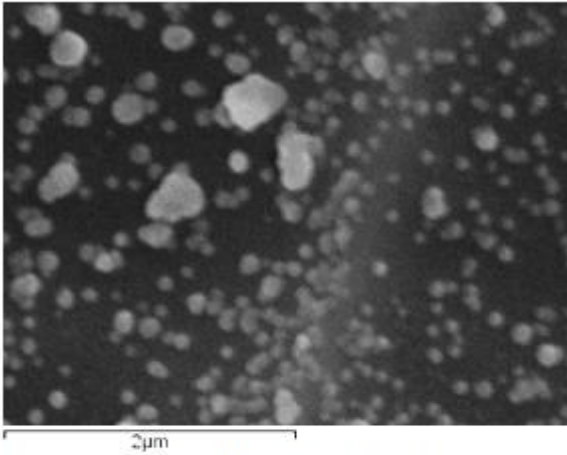


Рисунок 9 – РЕМ-знімок поверхні скла 33–10–3,0MoO₃

активного MoO₃ розміри ліквідаційних крапель зменшуються до 2 мкм, при цьому їх кількість в одиниці об'єму зростає (рис. 8, б). Крім того, під час збільшення мікроснімків встановлено, що у склі рівномірно розподілені включення, переважаючий розмір яких становить 0,05–0,15 мкм (рис. 9), тобто менше довжини хвилі білого світла ($\lambda=0,38\text{--}0,78$ мкм).

Таким чином було доведено, що глушіння молібден(VI) оксидом відбувається за механізмом дифракції. Оскільки під час дифракції

короткохвильова частина спектру розсіюється сильніше, ніж довгохвильова, у випадку емалей досягається глушіння з отриманням білих покриттів блакитного відтінку з ефектом опалесценції.

За допомогою електронно-мікроскопічного аналізу встановлено, що в матричному склі із додатком 0,25 мас.% Fe₂O₃ присутні витягнуті неоднорідності еліпсоїдної форми довжиною 6,5–10 мкм (рис. 8, в), шириною 2–4 мкм, їхня кількість складає приблизно 15–20%. Тож «малий додаток» Fe₂O₃ діє як активатор процесу ліквідації скла, що не містить Плюмбум, та впливає на підвищення КДВ покриття від 18 до 46%.

Оцінено сумісність і колористичні можливості парних композицій барвник – глушник за допомогою спостереження за переміщенням по графіку МКО точки кольору покриття с барвниками під час додавання в нього глушників. Встановлено, що MoO₃ у кількості до 3,0 мас.% не змінює суттєво розташування на графіку МКО точок кольору покриттів, забарвлених CoO, NiO і K₂Cr₂O₇+CuO, але створює відтінки основного кольору, підвищує якість покриттів. Уведення Fe₂O₃ в матричне емалеє скло в кількості до 0,75 мас.% проявляється аналогічним чином під час суміщення з барвниками CoO і K₂Cr₂O₇+CuO. Поєднання Fe₂O₃ з NiO призводить до отримання коричневих кольорів покриттів різноманітних відтінків, які характеризуються $\lambda=594\text{--}613$ нм (помаранчева ділянка спектру). Під час додавання у скло, що не містить Плюмбум, 15 мас.% TiO₂ за результатами диференціально-термічних досліджень виділення кристалічної фази відбувається за більш високої температури, ніж випалюються покриття, тому цей глушник не є ефективним;

В четвертому розділі представлені результати досліджень з розробки легкоплавкої титанової емалі, яка відповідала б вимогам чинних стандартів та випалювалась в енергозберігаючих умовах виробництва і була максимально екологічною для навколишнього середовища. Класичної титанової емаллю, яка багато років використовувалась на підприємствах України і ближнього зарубіжжя є емалі ЕСП-117 з вмістом Флуору 5,4 мас.% і температурою випалу в максимальній зоні конвеєрної печі 860°C. В теперішній час більшість

підприємств перейшли на легкоплавкі фрити, зокрема, міжнародної компанії «FERRO», склад яких закритий, але з 2018 року в європейських регулятивних нормах, закладено допустимий вміст F – до 10 мас.%. Температура їх випалу в максимальній зоні 830°C.

Методом множинного кореляційного аналізу оброблена експериментальна вибірка складів покривних емалевих фрит, як результат багаточисленних дослідів даної роботи і попередніх науково-дослідних робіт кафедри хімічної технології кераміки та скла ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет». За мету поставлено розробку математичних моделей для розрахунку коефіцієнту дифузного відбиття емалевих покриттів в залежності від складу склофрит. В базу даних включено 471 склад емалевих фрит (межі вмісту компонентів представлені в табл. 2), на основі яких отримані покриття білого кольору різного ступеню глушіння. Коефіцієнти в рівняннях регресії розраховано методом найменших квадратів.

Таблиця 2 – Вміст компонентів склофрит, які увійшли до експериментальної вибірки, мас.%

Вміст	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	CaO	MgO	ZnO	BaO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	TiO ₂
min	33.6	0	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0
max	55.96	25	27.5	6.03	2	13	4.5	8	1.5	8.5	14.2	20.72
Вміст	ZrO ₂	Sb ₂ O ₃	MoO ₃	Co ₂ O ₃	CoO	SrO	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	Na ₂ SiF ₆	F	Na ₃ AlF ₆	CaF ₂
min	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
max	5.7	10.42	0.44	0.04	0.04	3	4.5	0.5	4.2	9.33	11.26	3.29

Таким чином, було розроблено математичну модель, яка дозволяє розрахувати коефіцієнт дифузного відбиття емалевих покриттів після випалу.

$$\begin{aligned}
 \text{КДВ} = & 0.369369 \cdot F^2 + 0.136032 \cdot \text{CaO}^2 - 0.158502 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3^2 - 49.474 \cdot \text{MoO}_3^2 + \\
 & + 209.482 \cdot (\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{CoO}) \cdot \text{TiO}_2 + 0.121048 \cdot \text{Na}_2\text{O}^2 + 0.174219 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 0.685091 \cdot \\
 & \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 0.142965 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 0.171952 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - 0.785344 \cdot \text{MgO}^2 + 0.247069 \\
 & \cdot \text{P}_2\text{O}_5^2 + 0.126472 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 0.0843837 \cdot \text{TiO}_2^2 + 0.319906 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} + 0.15222 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2 \\
 & \text{O} - 0.238539 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 0.0556092 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 2.33388 \cdot \text{SiO}_2 - 5.53806 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \\
 & + 7.62448 \cdot \text{Na}_2\text{O} - 3.50571 \cdot \text{K}_2\text{O} - 2.47082 \cdot \text{CaO} + 3.78002 \cdot \text{MgO} - 6.79079 \cdot \text{BaO} - 3410.02 \cdot \\
 & \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{CoO} - 4.76286 \cdot \text{Na}_2\text{SiF}_6 - 3.27196 \cdot F
 \end{aligned} \quad (8)$$

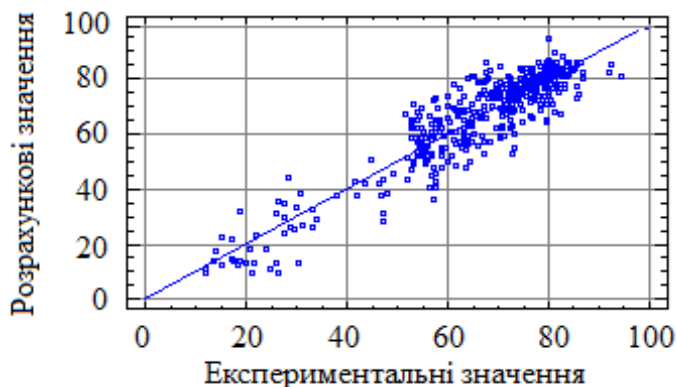


Рисунок 10 – Кореляційний зв'язок між експериментальними і розрахованими значеннями КДВ емалевих покриттів

На рис. 10 проілюстровано кореляційний зв'язок між експериментальними та розрахованими значеннями. Середня похибка досліду для КДВ 3,58%, коефіцієнт кореляції – 0,98.

Для отримання титанової емалі із заданим комплексом властивостей на першому етапі обмежились розрахунком базового складу за двома основними

показниками – водостійкість фрити HGB 1 та HGB 2 (використовували коефіцієнти адитивності Голеуса В.І.), КДВ покриття не менше 75% (використовували результати вище приведених досліджень).

Компоненти базового складу і межі їх вмісту вибирали з урахуванням результатів патентного пошуку і з огляду на склад класичної виробничої титанової емалі ЕСП-117. При цьому, вміст F було обмежено на рівні 2,5 мас.% (тобто приблизно вдвічі нижче, ніж в ЕСП-117). Крім того, для забезпечення умови зниження температури випалу емалі в її складі передбачили наявність невеликої кількості Li_2O та BaO , які активно зменшують в'язкість емалевих стекол.

Сучасні програмні засоби, зокрема програма MathCad[®] фірми MathSoft, дозволяють зробити розрахунки хімічного складу склооснови із заданими властивостями, в результаті яких отримано склад базової склооснови із зниженим вмістом Флуору МФ-4, мас.%.: SiO_2 – 39,59; $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$ – 15,39; TiO_2 – 16,19; V_2O_3 – 14,22; Al_2O_3 – 4,90; $(\text{MgO}+\text{BaO})$ – 2,75; P_2O_5 – 4,61; F – 2,35.

Властивості даної емалі: розтічність 37,0 мм, W – $0,06 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ (HGB 1), КДВ – 78%, G – 4,67%, КДЗВ – 75%. Значення оптичних характеристик покриттів приведені для режиму випалу 800°C , 4 хв. Розроблену білу титанову емаль МФ-4 було сплавлено на ТОВ «Новомосковський посуд»: температура варки $1250\text{--}1260^\circ\text{C}$, час варки 110 хв., маса шихти 750 кг, шлікер готували за виробничою рецептурою, наносили на заґрунтовані вироби (артикул 1610, каструля V=2 л) та випалювали в конвеєрних печах за діючими на підприємстві температурно-часовими режимами. Колір покриття – білий з жовтуватим відтінком, на арматурі та виробах складної конфігурації, тобто в місцях із меншою товщиною шару, відмічалась недостатня заґлушеність.

Суттєве поліпшення оптичних характеристик базової склооснови МФ-4 було досягнуте проведеними дослідженнями впливу на її властивості підвищеного вмісту K_2O (до 4,0 мас.% понад 100 мас.% складу МФ-4) та малих модифікуючих додатків ZrO_2 , ZnO , MoO_3 (до 1 мас.% понад 100 мас.% складу МФ-4). Всі експерименти проводили в лабораторних умовах і паралельно в виробничих умовах ТОВ «Новомосковський посуд».

Дослідження процесу глушіння і ідентифікації кристалічних фаз в титанових емалях із зниженим вмістом Флуору проводили диференційно-термічним методом під час підвищення температури до 900°C та подальшому охолодженні до 500°C (рис. 11) та рентгенофазовим аналізом. Такий метод побудови кривих дозволив зафіксувати під час підвищення температури загострені форми екстремумів на ендоефектах при $730\text{--}785^\circ\text{C}$, що може свідчити про процес розчинення первинно виділеної в інтервалі $530\text{--}600^\circ\text{C}$ кристалічної фази анатазу, а під час зниження температури виражені загострені ендоефекти при $865\text{--}880^\circ\text{C}$, що вказує на інтенсивну кристалізацію під час охолодження емалевого шару. Виділяється за формою крива ДТА емалі з додатком ZrO_2 : незначний ефект виділення рутилу при 880°C і тільки на цій кривій під час охолодження зафіксовано ефект виділення анатазу при 575°C .

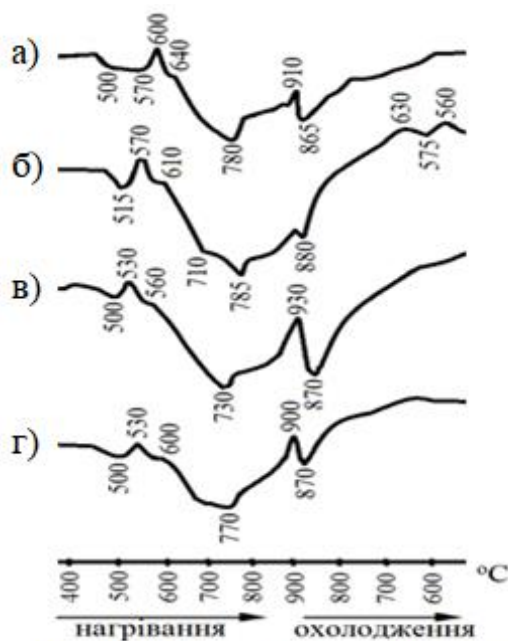


Рисунок 11 – Диференційно-термічний аналіз титанових емалей:

- а – МФ-8 (3 мас.% K₂O);
- б – МФ-12 (0,75 мас.% ZrO₂);
- в – МФ-16 (0,75 мас.% ZnO);
- г – МФ-20 (0,75 мас.% MoO₃)

Таким чином підтверджено гіпотезу про непряме поліморфне перетворення анатазу в рутил під час випалу покриттів, цей процес відбувається шляхом розчинення TiO₂ в розплаві і послідовне виділення у формі рутилу. За даними рентгенофазового аналізу, додатками, які сприяють активному виділенню анатазу в малофлуористому титановому покритті, є K₂O (до 3 мас.%) та ZrO₂ (до 1 мас.%). Додатки ZnO та MoO₃ сприяють одночасному виділенню і анатазу і рутилу.

Для розширення колірної гами на основі дослідної емалі МФ-10, яка містить 0,25 мас.ч. ZrO₂, отримані світлозабавлені емалі сіро-блакитного кольору – з додатком на плавку в якості барвника CoO в кількості 0,4 мас.ч. (МФСБ), та кремового кольору – з додатком на плавку в якості барвника Cr₂O₃ в кількості 0,05 мас.ч. (МФК). Вони успішно пройшли випробування на ТОВ «Новомосковський посуд» та впроваджені у виробництво.

П'ятий розділ присвячений дослідженням із розробки складів емалевих безфлуорних фрит для отримання яскравозабавлених емалевих покриттів для виробів господарчо-побутового призначення.

У виробництві застосовуються склофрити ЕСП-210 та ЕСП-210н, які вміщують, відповідно, 7,6 та 3,0 мас.% Флуору, у шлікер додається 8–10 мас.ч. пігменту, покриття випалюють у конвеєрній печі за максимальної температури 860°C.

Встановлені вимоги до властивостей склооснови для пігментного методу забарвлення, зокрема, КДВ покриттів без пігменту повинно відповідати рівню 45–60% , а коливання цього параметру в температурному інтервалі випалу не більше 5%, обов'язкова відтворюваність колірних характеристик пігменту в емалевих покриттях і їхня стабільність у температурному інтервалі випалу.

Досліджено вплив співвідношення оксидів базової натрійборосилікатної системи, мол.‰: Na₂O – 16,0–24,0; B₂O₃ – 11,0–19,0; SiO₂ – 48,0–56,0 у складі склооснови, яка не містить Флуор, на оптико-колірні характеристики емалевих покриттів, що забарвлені жовтим (CdS) або червоним (CdS·nCdSe) пігментами. Більша частина покриттів із червоним пігментом набувають грязно-вишневого кольору, вони не відтворюють колірні характеристики червоного пігменту, їхній колірний тон знаходиться в пурпурній області графіка МКО.

Із практичного виробничого досвіду відомо, що отримання продукції червоного кольору завжди є проблемним процесом, навіть у разі використання

фрит, які вміщують F'. Тому всі намагання перейти на емалеві фрити без Флуору протягом багатьох років стикаються із труднощами отримання якісного червоного кольору виробів.

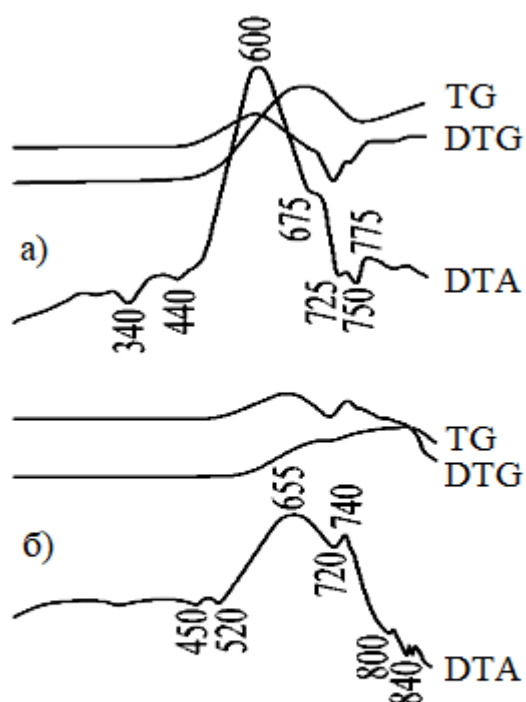


Рисунок 12 – Дериватограми пігментів: а – CdS;
б – CdS·nCdSe

Для знаходження причини нестабільності кольору емалевих покриттів, забарвлених червоним пігментом, були проведені термічні дослідження червоного (CdS·nCdSe) і, для порівняння, жовтого (CdS) пігментів. Динаміка зміни контурів кривих ДТА, TG, DTG (рис. 12) свідчить про наступні процеси, які проходять одночасно, але в різні температурні періоди з різною швидкістю:

- жовтий пігмент (рис. 12, а) – процес окиснення CdS розпочинається з 440°C, досягає максимальної швидкості при 600°C, в наступний період згідно із кривою DTG до 675°C, швидкість процесу окиснення знижується, приріст ваги проби в інтервалі температур 440–675°C склав 7%. Надалі спостерігається зменшення ваги проби в

температурний період 675 – 775°C;

- червоний пігмент CdS·nCdSe (рис. 12, б) – окиснення CdS в період 520–655°C, надалі до 720°C фіксується зменшенням ваги зразка згідно із кривою TG. Паралельно з цим процесом відбувається процес окиснення CdSe до температури 740°C; надалі до 840°C відбувається зменшення ваги зразка згідно із кривою TG. Загальний приріст ваги наважки в інтервалах температур 520–655°C і 720–740°C склав 9%.

Проведений рентгенофазовий аналіз речовин, які залишилися в зразках пігментів після випалу їх під час температур, які відповідають екстремумам термограм, підтвердив проходження процесів, які були описані за результатами диференційно-термічного аналізу (рис. 12).

У пробі жовтого пігменту в момент, коли згідно з термограмою завершився процес зниження маси наважки (775°C), залишились наступні компоненти: λ -CdS, β -CdSO₄, CdO. Дві останні кристалічні речовини – безкольорові. У пробі червоного уже за температури 740°C залишається один компонент CdO. Тобто хімічний склад жовтого пігменту в процесі випалу змінюється в напрямку зменшення забарвлювального компоненту, а червоний пігмент повністю руйнується і втрачає свої забарвлювальні властивості.

Особливо негативно це позначається на покриттях на основі безфлуористих фрит, розплавлення яких, на відміну від виробничих флуористих, відбувається при більш високих температурах і вони володіють меншою розтічністю. Тому передбачалось, що введення в безфлуористу

склооснову незначної кількості Fe_2O_3 сприятиме зниженню в'язкості емалей під час випалу.

Проведеними комплексними дослідженнями впливу модифікуючого додатку 0,4 мол.% Fe_2O_3 на властивості і структуру безфлуористих фрит і покриттів доведено, що внаслідок активізації процесів ліквідаційного розшарування скла, які є передумовою для утворення зародків кристалізації, спостерігається стрімкий ріст інтенсивності глушіння покриттів без пігменту (в 1,5–2 рази збільшується коефіцієнт дифузного відбиття) (рис. 13, 14).

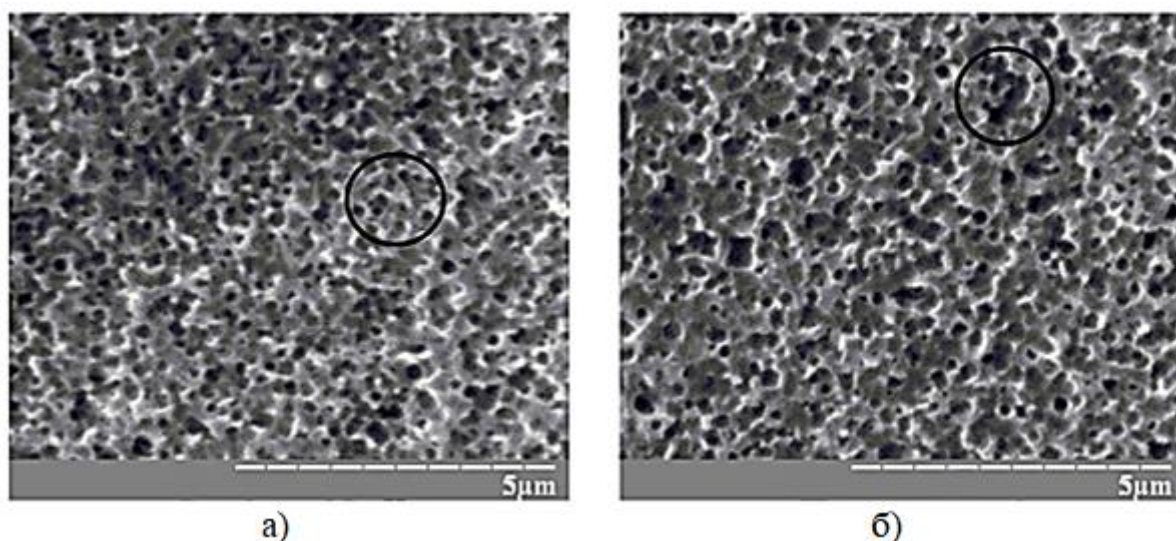


Рисунок 13 – Мікроструктура дослідного безфлуористого скла: а – склад №10; б – склад №10 з 0,4 мол.% Fe_2O_3

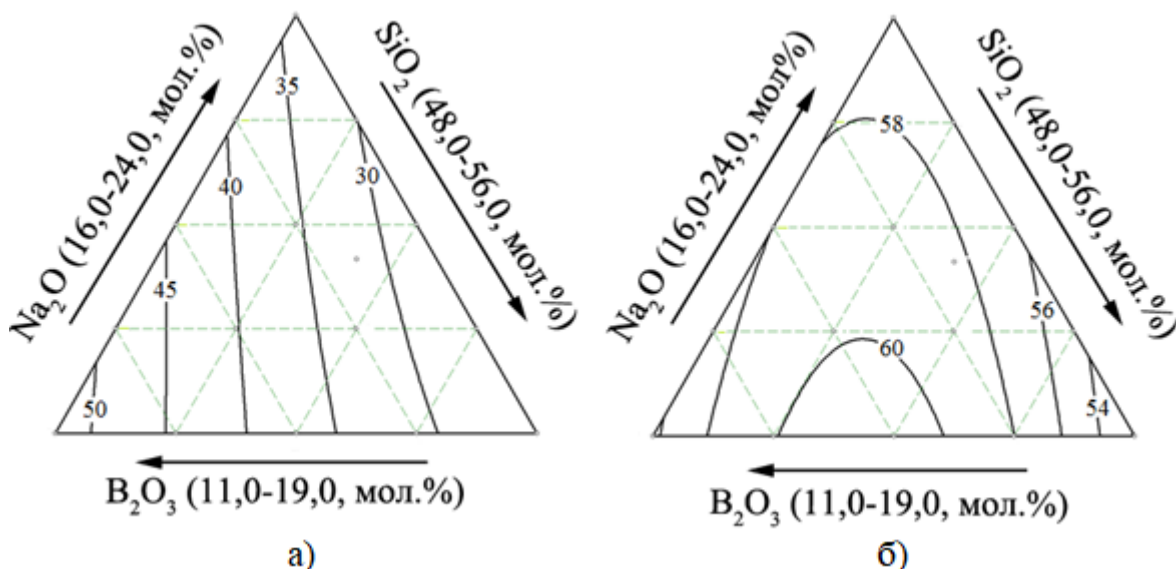


Рисунок 14 – Залежність коефіцієнту дифузного відбиття покриттів без пігменту (%) від вмісту базових компонентів: а – серія I; б – серія II (з Fe_2O_3)

Для емалей із червоним пігментом найбільш якісно змінюється колірний тон, який для значної частини покриттів на основі фрит без Fe_2O_3 знаходиться в області пурпурних кольорів графіка МКО, а для фрит з Fe_2O_3 він переміщується

в область червоного кольору. Запропоновано використовувати в якості модифікуючого додатку Fe_2O_3 в емалях, які не вміщують F' , як альтернативного до сполук Флуору передглушника, або Fe_2O_3 та MnO_2 у невеликій кількості (0,4 мол.%) у співвідношенні 1 : 1, які сприяють легкоплавкості, знебарвленню фрити, а також покращенню оптико-колірних характеристик яскравозабарвлених склопокриттів, зокрема, червоного кольору (λ – 640 нм, P – 50%, L – 20,9%, $KДЗВ$ – 84%).

Досліджено також вплив інших компонентів TiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , CaO , які входять до складів безфлуористих склофрит, у кількості 2,0-8,5 мол.%, на властивості скла з постійним співвідношенням оксидів базової системи (21,4 ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$); 12,4 B_2O_3 ; 51,3 SiO_2 ; 0,4 Fe_2O_3 , мол.% – const) і отримано склад склооснови №32, яка була розрахована за допомогою програми MathCad із заданим цільовим комплексом властивостей. Виробничі випробування в умовах ТОВ «Новомосковський посуд» із різними пігментами та їх комбінаціями показали, що покриття на її основі мають високу якість та насичені кольори зі стабільними показниками під час випалу в різних режимах.

Шостий розділ присвячений розробці методу колірного моделювання. Відтворити колір із відповідними колірними характеристиками – надзвичайно складна, багатопланова задача, навіть якщо відома рецептура скла і покриття, режими їхнього варіння та випалу.

Насамперед, необхідно було дослідити зв'язок між вмістом низки пігментів, які широко використовуються в промисловості для отримання емальованих виробів, і колірними характеристиками останніх.

У зв'язку з надзвичайною складністю розробки методу колірного моделювання для матеріалів, які виготовляються при підвищених температурах, в якості склооснови використовували промислову фриту 1095 «FERRO». Вона характеризується стабільним коефіцієнтом дифузного відбиття безпігментних покриттів при різних температурах випалу, і тому має стабільні колірні характеристики в різних умовах випалу. Були отримані регресійні моделі залежностей колірних характеристик емалевих покриттів (координат кольору X, Y, Z , колірного тону λ , чистоти P , світлоти L) від вмісту пігменту (в табл. 3 представлений приклад для одного із пігментів).

На завершення цієї роботи планувалось на основі гіпотези адитивності і розрахованих математичних моделей координат кольору X, Y, Z за окремими пігментами побудувати узагальнювальну модель для проведення практичних розрахунків рецептур сумішей пігментів з метою отримання емалевого покриття із заданими колірними характеристиками. Але ні адитивний підхід до створення такої моделі, ні методи лінійаризації не принесли бажаного результату. З результатів даного етапу експерименту стало зрозумілим, що для розробки методу колірного моделювання необхідно використовувати не фізичні характеристики кольору, тобто колірний тон λ , чистоту кольору P , світлоту L , які є вторинними, а первинні, інструментально визначені координати кольору X, Y, Z .

Таблиця 3 – Математичні моделі колірних характеристик емалевих покриттів залежно від вмісту синього пігменту

Властивість	Графік	Модель	Похибка досліджу	F_p $F_{T=3,106}$	Адекватність моделі
Довжина хвилі		$y_1=466,8-6,229x$	9,6	1.72	адекватна
		$y_2=482,1-17,729x+1,643x^2$		1.07	адекватна
		$y_3=494,9-33,77x-6,958x^2-0,506x^3$		0.96	адекватна
Чистота кольору		$y = 1.002$	0.58		Не суттєвий вплив вмісту пігменту на чистоту кольору
X		$y=25.288-2.109x$	1.25	0.92	адекватна
		$y=27.43-3.713x+0.229x^2$		0.17	адекватна
		$y=27.0-3.175x+0.051x^2+0.017x^3$		0.16	адекватна
Y		$y=22.14-2.020x$	1.01	1.85	адекватна
		$y=24.95-3.925x+0.272x^2$		0.21	адекватна
		$y=25.22-4.26x+0.383x^2-0.011x^3$		0.21	адекватна
Z		$y=14.61-0.761x$	0.69	0.76	адекватна
		$y=14.87-0.956x+0.028x^2$		0.72	адекватна
		$y=14.3-0.246x-0.207x^2+0.022x^3$		0.68	адекватна

Процедуру розробки методу колірного моделювання для прогнозування колірних характеристик емалевих покриттів, що забарвлені пігментами, проводили за наступними етапами.

Етап 1. Виготовлення стандартних зразків із заданими компонентами у відповідних концентраціях та визначення за допомогою компаратору кольору КЦ-3 їх колірних характеристик

Пігменти для отримання стандартних зразків наступні: жовтий №237963, синій №109, червоний №1536. Вибір саме цих пігментів ґрунтується на законі механічного змішування барвників (коло Ітона): жовтий (J^1), синій (C^1) та червоний ($Ч^1$) – незалежні кольори першого порядку – всі інші кольори можна отримати змішуванням цих трьох.

На рис. 15 представлений загальний план експерименту. Він складається зі стандартних зразків №№1-15, у яких співвідношення пігментів розраховували у

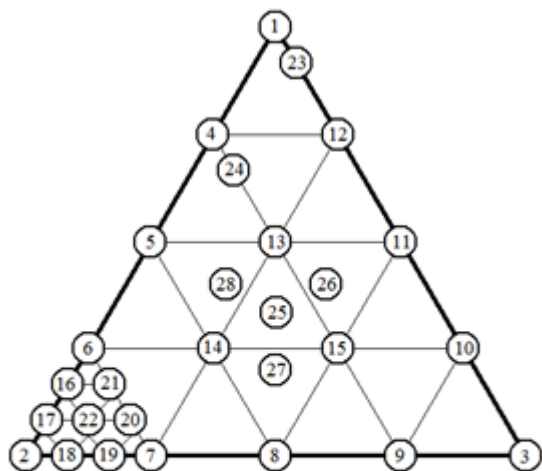


Рисунок 15 – План експерименту для розробки математичної моделі «склад суміші пігментів – координати кольору покриття»

відповідності із симплекс-решітчастим планом 4-го порядку, та додаткових зразків №№16-28, які повинні були покращити достовірність перспективних математичних моделей. Максимальна кількість пігментів у співвідношеннях – 4 мас.ч.

Визначали координати кольору X, Y, Z зразків, випалених за температури 800°C , 4 хв. Кількість паралельних дослідів – 4. У разі використання даного методу для конкретного виробництва експериментальні зразки повинні бути виготовленими в умовах даного виробництва.

Етап 2. Розробка математичних моделей у вигляді залежностей «склад забарвлювальної суміші – координати кольору»

Даний етап є найголовнішим етапом у методі колірної моделювання. В роботі розраховували поліноміальні моделі 1-3 порядків. Умова адекватності моделей $F_r < F_t$ виконується тільки для моделей 3-го порядку (табл. 4):

$$y = c_0 + c_1 \cdot x_1 + c_2 \cdot x_2 + c_3 \cdot x_3 + c_4 \cdot x_1 \cdot x_2 + c_5 \cdot x_1 \cdot x_3 + c_6 \cdot x_2 \cdot x_3 + c_7 \cdot x_1^2 + c_8 \cdot x_2^2 + c_9 \cdot x_3^2 + c_{10} \cdot x_1^3 + c_{11} \cdot x_2^3 + c_{12} \cdot x_3^3 + c_{13} \cdot x_1^2 \cdot x_2 + c_{14} \cdot x_1^2 \cdot x_3 + c_{15} \cdot x_2^2 \cdot x_1 + c_{16} \cdot x_2^2 \cdot x_3 + c_{17} \cdot x_3^2 \cdot x_1 + c_{18} \cdot x_3^2 \cdot x_2 + c_{19} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (9)$$

Таблиця 4 – Експериментальні та розраховані за моделями значення координат кольору

№ складу	X		Y		Z	
	Експер.	Розрах.	Експер.	Розрах.	Експер.	Розрах.
26	35,07	34,54	22,53	21,737	3,108	3,075
27	26,98	25,446	17,48	16,389	3,235	3,064
28	29,35	28,337	21,12	21,706	3,378	3,314
Критерій Фішера, F_p ($F_T = 1,663$)	1,59		1,308		1,49	

Етап 3. Практичне використання отриманих математичних моделей для прогнозування колірних характеристик склопокриттів.

За допомогою програми COLOUR GLASS та отриманих математичних моделей побудований модельний колірний трикутник (рис. 16).

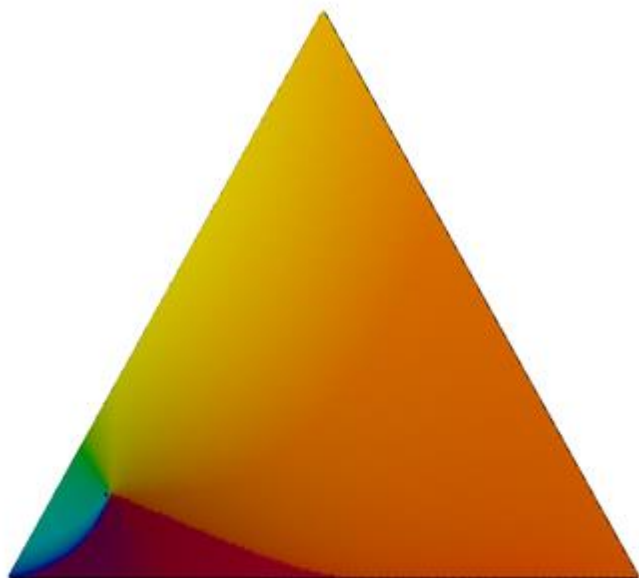


Рисунок 16 – Модельний колірний трикутник при використанні склофрити 1095 «FERRO» та забарвлюючої суміші пігментів жовтого №237963, синього №109 і червоного №1536 в кількості 4.0 мас.ч.

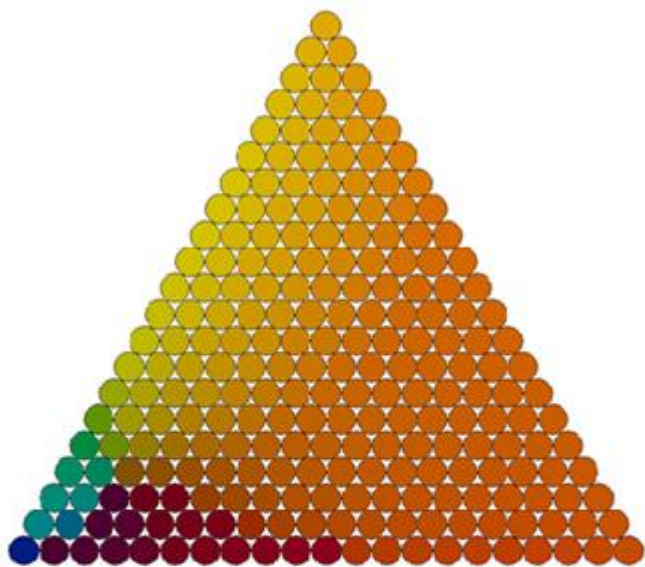


Рисунок 17 – Графік-номограма залежності кольору емалевих покриттів на основі склофрити 1095 «FERRO» від кількості жовтого «237963, синього №109 і червоного №1536 пігментів (загальний вміст 4 мас.ч.): крок 5%

Видно, що використана суміш пігментів не є універсальною з точки зору отримання широкої гама кольорів. Згідно з колористичними можливостями даної суміші досить легко отримати покриття червоно-жовтої гама в широкому діапазоні. У синьо-зеленій же частині трикутника палітра кольорів обмежена у зв'язку із обмеженими колірними можливостями синього пігменту № 109 в даній суміші пігментів.

Практично для рішення завдання прогнозування кольору забарвлювальних сумішей, використовуючи отримані моделі, можна побудувати колірний трикутник-номограму для конкретної склооснови і даної групи пігментів, згідно з яким можна легко задати необхідний колір і розрахувати необхідне співвідношення пігментів. Приклад такої трикутника-номограми, який побудовано із кроком концентрацій пігментів 5 % наведено на рис. 17.

Розрахунки проводяться за допомогою спеціально розробленої комп'ютерної програми, в якій можна задати будь-який кроковий інтервал концентрацій пігментів.

Етап 4. Створення бази даних (колоротеки) для розрахунків рецептур сумішей пігментів для отримання покриття із заданими колірними характеристиками

У виробництві можуть змінюватись склад і характеристики сировинних матеріалів. Тому необхідно поступово створювати базу даних

(колоротеку) для розрахунків рецептур сумішей пігментів.

Таким чином, розроблений метод колірного моделювання є універсальним і може бути застосованим до більш широкого асортименту силікатних матеріалів, окрім емалевих покриттів на металі, до глазурованих покриттів на керамічній основі, кольорових будівельних матеріалів тощо.

У цьому розділі надані результати промислової апробації, реалізації та впровадження отриманих матеріалів.

Розроблені емалі широкої колірної гами, які не містять сполук Плюмбуму, були випробувані в умовах майстерні, що знаходиться в структурі Музею українського живопису, на фабриці з виготовлення ювелірних виробів, компанія «Diadema», м. Вінниця, та рекомендовані до впровадження на підприємствах з виробництва ювелірних та художніх виробів

Результати науково-дослідних робіт впроваджені в навчальний процес ДВНЗ УДХТУ з підготовки студентів за бакалаврською програмою зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» за освітньою програмою «Хімічні технології і дизайн виробів з кераміки, скла та будівельних матеріалів». У рамках виконання бакалаврської дипломної роботи студенти проводили наукові дослідження з розробки емалей, які не містять такі шкідливі компоненти, як Плюмбум і Флуор, та опанували технологію виготовлення виробів художньо-прикладного характеру. На рис. 18 надані фото виробів у національно-етнічному стилі: декоративний пояс за технікою перегородчатої емалі та кільце за технікою живописної емалі. Результати науково-дослідних робіт із розробки ювелірних та художніх емалей широкої колірної гами та готові вироби було представлено під час доповіді на 24 Міжнародному Конгресі з емалювання в 2018 р., м. Чикаго, США.



Рисунок 18 – Декоративно-прикладні вироби в різних техніках емалювання

Згідно з міжнародним договором між ДВНЗ УДХТУ та міжнародною компанією «Richemont м. Делемонт, Швейцарія» замовнику виготовлені і передані емалеві стекла у вигляді порошку й емальовані мідні зразки.

Розроблені білі та світлозабарвлені титанові емалі, що вміщують знижену кількість Флуору, а також склад безфлуористої фрити для отримання яскравозабарвлених емалевих покриттів пігментним способом забарвлення, були сплавлені та пройшли масштабні випробування у виробничих умовах ТОВ «Новомосковський посуд» і рекомендовані до серійного впровадження на заводах із випуску емальованих виробів господарчо-побутового призначення. Малофлуористі світлозабарвлені емалі кремова МФК і сіро-блакитна МФСБ впроваджені на ТОВ «Новомосковський посуд». Їхня вартість у середньому нижча за відомі на 1890 грн за 1 т. За період 2016 – 2017 рр. на підприємстві було виплавлено 36 т фрити МФК і 13 т фрити МФСБ. Технологічні особливості виробництва запропонованих емалей дозволяють здійснювати високотемпературну операцію варіння на 120°C нижче за відомі, що, згідно з розрахунками, дає економію природного газу на 10%. Економія електроенергії відбувається за рахунок зниження температури випалу покриттів – на 30–50°C. Сумарний економічний ефект складає 166871,27 грн.

У додатках наведено хімічні склади та властивості емалей, приклади обробки експериментальних даних у програмі MathCad[®], список публікацій, акти випробувань та впровадження, розрахунок економічного ефекту.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи на основі теоретичних та експериментальних досліджень вирішено науково-практичну проблему з розвитку наукових основ технології екологічно безпечних захисно-декоративних склоемалевих покриттів широкої колірної гами по сталі і кольоровим металам, принципів регулювання та прогнозування їхнього кольору. Основні висновки роботи:

1. З огляду на технологічні особливості отримання художніх і ювелірних виробів та вимоги до властивостей даного типу склоемалей, обґрунтовано вибір базової системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ для синтезу захисно-декоративних емалей, що не містять Плюмбум та досліджені властивості базових стекл. Визначена область склоутворення, область стекл, які утворюють на мідній основі найбільш якісні покриття, та встановлені закономірності зміни властивостей стекл. Збільшення вмісту BaO, який є модифікатором структурної сітки скла, призводить до звуження області склоутворення: в перетині BaO 5,0 мол.% область склоутворення відповідає вмісту, мол.%, $\text{Na}_2\text{O} - 11,0 \div 40,0$ $\text{B}_2\text{O}_3 - 16,0 \div 60,0$ $\text{SiO}_2 - 24,0 \div 68,0$, а в перетині BaO 10,0 мол.% область звужується по $\text{Na}_2\text{O} - 10,0 \div 24,0$ мол.%, при практично незмінній кількості $\text{B}_2\text{O}_3 - 15,0 \div 57,0$ мол.% і $\text{SiO}_2 - 23,0 \div 65,0$ мол.%.

2. Встановлені особливості забарвлення стекл різного хімічного складу в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ барвниками CuO (2 мас.%), CoO (0,5 мас.%), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

(1 мас.%). Зміна колірному тону (λ) корелюється з показником кислотності-основності скла, у якості якого запропоновано використовувати розрахунковий структурний коефіцієнт координаційного стану Бору Ψ_B .

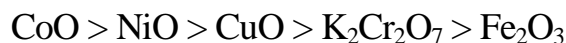
Купрум(II) оксид залежно від хімічного складу стекол поступово змінює їхній колір від синьо-зеленого ($\Psi_B=0,57$; $\lambda=491$ нм) до синьо-фіолетового ($\Psi_B=3,83$; $\lambda=400$ нм) зі збільшенням основності скла, у зв'язку зі зміщенням рівноваги $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ в бік утворення іону Купруму зі ступенем окиснення $2+$ та інтенсивно забарвлювального «синього» комплексу $[\text{Cu}^{2+}\text{O}_6]$.

Колір стекол, забарвлених CoO , зі збільшенням основності змінюється від синього $\lambda=456\text{--}477$ нм (Ψ_B менше 1,95) до пурпурного $\lambda=549'\text{--}577'$ нм (Ψ_B більше 1,95). Стекла, забарвлені в «складні» пурпурні кольори, вміщують забарвлювальні комплекси двох типів «синього» $[\text{Co}^{2+}\text{O}_4]$ і «рожевого» $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]$.

У разі забарвлення скла $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, чинник кислотно-основних властивостей скломатриці не є визначальним у формуванні кольору скла. Рівновага $\text{Cr}^{3+} \leftrightarrow \text{Cr}^{6+}$ помітно зсувається в бік Хрому зі ступенем окиснення $3+$ лише у склі з $\Psi_B=0,57$; воно має зелений колір і відповідає $\lambda=514$ нм. Інші стекла мають жовтий колір, який відповідає майже постійному значенню колірному тону $\lambda=569\text{--}574$ нм, незважаючи на досить великі коливання їхнього хімічного складу.

3. Розроблена за допомогою математичних методів оптимізації матрична прозора емаль для міді, мол. %: $\text{SiO}_2 - 47,08$; $\text{Na}_2\text{O} - 7,55$; $\text{BaO} - 4,5$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 13,86$; $\Sigma (\text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZnO}) - 27,11$, яка за комплексом властивостей (ТКЛР= $136,0 \cdot 10^{-7}$, град $^{-1}$, ТПП= 550°C , водостійкість $W = 0,19$ см $^3/\text{г}$, показник заломлення $n_D=1,55$, КДЗВ= 69% , високі декоративні показники покриття) відповідає вимогам, що висуваються до художніх та ювелірних емалей.

4. Виявлені залежності колірних характеристик стекол та емалевих покриттів на основі матричного прозорого скла в системі $\text{R}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ від виду іонного барвника та його кількості. Запропоновано за допомогою рядів «інтенсивність забарвлення I – світлота L» оцінювати в конкретних одиницях забарвлювальну здатність компонентів-хромофорів при їхньому вмісті у скломатриці 1 мас. %:



$I_{\text{скла}}, \% (\text{інтенсивність}) \leftarrow 6,31 < 6,68 < 25,37 < 50,37 \approx 49,08 \rightarrow L_{\text{скла}}, \% (\text{світлота}),$

$I_{\text{покриття}}, \% (\text{інтенсивність}) \leftarrow 8,91 < 15,75 < 34,17 < 54,89 < 71,31 \rightarrow L_{\text{покриття}}, \% (\text{світлота}).$

Отримані покриття жовто-червоної гама на основі безплумбатових стекол із вмістом ZnO до 15 мас. % за допомогою кадмію сульфоселенідів за умови варки стекол у відновних умовах із додаванням винної кислоти ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$).

5. Визначені особливості глушіння прозорої матричної склоемалі, що не містить П्लумбум. Введення в її склад молібдену(VI) оксиду до 3 мас. % викликає ефективне глушіння, що дозволяє отримати біле закристалізоване скло з високими декоративними властивостями, яке за результатами мікроскопічних досліджень має локальні ділянки розміром до 40 мкм з ефектом опалесценції. Емалеві покриття на основі такого скла мають білий колір з блакитним відтінком, КДВ – 60%, КДЗВ – 75%. Поєднання MoO_3 з барвниками CoO , NiO і $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CuO}$ не змінює суттєво розташування на графіку МКО точок кольору покриттів, але створює відтінки основного кольору, підвищує якість покриттів. Інші «класичні» глушники ZrO_2 ,

SnO_2 , Sb_2O_5 , Na_2SiF_6 не впливають на кристалізаційні властивості даного типу емалей.

6. Розроблено легкоплавку титанову емаль зі зниженим вмістом Флуору та досліджено процеси її глушіння під час випалу покриттів, а саме: аналізом кривих ДТА під час нагрівання й охолодженні порошків титанових фрит підтверджено гіпотезу, що перетворення анатазу в рутил відбувається через процес розчинення за температури $730\text{--}785^\circ\text{C}$ первинно виділеної кристалічної фази анатазу й активної кристалізації при подальшому охолодженні покриття фази рутилу за температурних максимумів $865\text{--}880^\circ\text{C}$. За даними рентгенофазового аналізу, додатками, які сприяють активному виділенню анатазу в малофлуористому титановому покритті, є K_2O (до 3 мас.%) та ZrO_2 (до 1 мас.%). Додатки ZnO (до 1 мас.%) та MoO_3 (до 1 мас.%) сприяють одночасному виділенню і анатазу, і рутилу. На основі складу малофлуористого титанового скла отримані світлозабавлені емалі сіро-блакитного кольору та кремового кольору; барвники на плавку: CoO (0,4 мас.%) та Cr_2O_3 (0,05 мас.%), відповідно.

7. Досліджено процеси, які відбуваються під час випалу емалевих покриттів, та встановлено, що динаміка зміни контурів кривих ДТА, TG, DTG жовтого CdS і червоного пігментів $\text{CdS}\cdot n\text{CdSe}$ свідчить про те, що під час підвищення температури проходять процеси окиснення, які підтверджуються збільшенням ваги проби, і розкладання речовин з виділенням газової фази – зменшення ваги зразка. Процеси проходять одночасно, але в різні температурні періоди з різною швидкістю.

Рентгенофазовим аналізом встановлено, що в пробі жовтого пігменту за температури 775°C в момент, коли завершився процес зниження маси наважки, залишились наступні компоненти: $\alpha\text{-CdS}$, $\beta\text{-CdSO}_4$, CdO . Дві останні кристалічні речовини – безкольорові. У пробі червоного пігменту за температури 840°C в момент, коли завершився процес зниження маси наважки, знаходиться тільки CdO . Таким чином, хімічний склад жовтого пігменту під час нагрівання змінюється в напрямку зменшення забарвлювального компонента CdS , а червоний пігмент повністю руйнується і втрачає свої забарвлювальні властивості.

Для покриттів, які забарвлюються пігментами, розроблено склооснову, що не містить F' , для якої встановлено співвідношення оксидів базової натрійборосилікатної системи, мол. %: 21,4 ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$); 12,4 B_2O_3 ; 51,3 SiO_2 і межі решти компонентів, мол. %: $\text{TiO}_2 - 5,25\div 8,5$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 2,0\div 3,63$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2,0\div 5,25$; $\text{CaO} - 2,0\div 5,25$. Рекомендовано введення до складу безфлуористих емалевих стекел модифікуючих додатків Fe_2O_3 та MnO_2 у невеликій кількості (0,4 мол.%) у співвідношенні 1 : 1, які сприяють легкоплавкості, знебарвленню фрити, а також покращенню оптико-колірних характеристик яскравозабарвлених склопокриттів, зокрема, червоного кольору.

8. Встановлено залежності колірних характеристик емалевих покриттів, що забарвлені пігментами, від вмісту окремих пігментів, згідно з якими, колірний тон (λ) емалевих покриттів знаходиться поблизу λ самих пігментів, чистота (P) всіх покриттів, окрім жовтого, не залежить від кількості пігментів, і її значення також знаходяться приблизно на рівні значень P пігментів, світлота (L) покриттів

зменшується за лінійним законом з ростом кількості всіх пігменту, окрім жовтого, вміст якого в емалевому покритті несуттєво впливає на L. Візуалізація на графіку МКО колірних точок емалевих покриттів, що забарвлені сумішшю пігментів, дозволяє прогнозувати колористичні можливості використаних компонентів у вигляді площини колірною обхвату (площа, яка утворюється, якщо крайні точки кольорів з'єднати лінією).

Розроблений метод колірною моделювання заданих характеристик покриття від співвідношення пігментів у суміші є універсальним і може бути застосованим до широкого асортименту силікатних матеріалів: глазуровані покриття на керамічній основі, кольорові будівельні матеріали та інші.

9. Безплюмбатні емалі широкої колірної гама пройшли успішні випробування в музеї Українського живопису м. Дніпро, Вінницькій ювелірній фабриці, міжнародній компанії «Richemont м. Делемонт, Швейцарія» та рекомендовані до впровадження на підприємствах з виробництва ювелірних та художніх виробів. Результати досліджень впроваджені в навчальний процес ДВНЗ УДХТУ з підготовки студентів за бакалаврською програмою із спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» за освітньою програмою «Хімічні технології і дизайн виробів з кераміки, скла та будівельних матеріалів».

Розроблені безфлуористі яскравозабарвлені та малофлуористі білі та світлозабарвлені емалі господарчо-побутового призначення пройшли успішні випробування на підприємстві ТОВ «Новомосковський посуд», частина з них впроваджена у виробництво.

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.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження легкоплавких склооснов для отримання емалей червоного кольору. Проведений кореляційний аналіз властивостей безпігментних і кольорових покриттів.

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.

Здобувачем розроблений план експерименту та виконані дослідження, здійснена обробка даних та аналіз залежностей «склад емалі - властивості».

3. Водостойчивость 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.

Здобувачем проведено дослідження кореляційного зв'язку між водостійкістю емалевих стекол та їхнім оксидним складом.

4. Водостойчивость 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.

Здобувачем виконано статистично-математичну обробку експериментальних даних, зроблено висновки щодо загальних тенденцій залежності водостійкості покриттів від оксидного складу емалевих стеклол.

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.

Здобувачем обґрунтовано вимоги до комплексу властивостей декоративних покриттів на алюмінії та міді, вибрана оксидна система для легкоплавких емалей, які не містять Pb.

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.

Здобувачем зроблено аналіз результатів досліджень щодо впливу компонентів основної натрійборосилікатної системи у складах фрит на оптико-колірні властивості емалевих покриттів, що забарвлені жовтим і червоним пігментами.

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.

Здобувачем на основі термодинамічних розрахунків висловлено робочу гіпотезу причини нестабільності забарвлення емалей червоним пігментом на основі кадмію сульфоселенідів, яку було підтверджено термічними та іншими методами аналізу.

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.

Здобувачем досліджено та проаналізовано вплив додатку Fe_2O_3 на властивості і структуру емалевих стеклол і покриттів, які відрізняються співвідношенням компонентів основної натрійборосилікатної системи.

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.

Здобувачем висловлено та підтверджено дослідженнями наукова ідея отримання безфлуористих яскравозабарвлених емалей зі зниженою температурою випалу шляхом введення в склади фрит легуючих додатків Fe_2O_3 і MnO_2 в незначних концентраціях.

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

Здобувачем проаналізовано результати диференційно-термічного та рентгенофазового аналізу виробничих білих титанових емалей та малофлуористих дослідних із різним співвідношенням $Li_2O : BaO$.

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.

Здобувачем обґрунтовано та досліджено спільний вплив на оптико-колірні характеристики безплумбатних емалей барвників NiO, CoO, K₂Cr₂O₇+CuO і глушників TiO₂, MoO₃, Fe₂O₃; отримано зелені, трав'яні, гірчичні, фіолетові емалеві покриття з температурою випалу 800°C.

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.

Здобувачем зроблено аналіз різних технік емалювання художніх та ювелірних виробів та розроблено непрозоре скло, що містить 3,0 мас.% MoO₃, як основу для отримання світлозабарвлених покриттів.

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

Здобувачем методами математичного планування організовано, проведено та оброблено експериментальні дослідження з підвищення водостійкості ювелірної емалі, що не містить Плюмбум.

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.

Здобувачем запропоновано методику знаходження оптимального складу безфлуористого емалевого скла шляхом об'єднання двох відомих математичних методів: побудови регресійних моделей з мінімізацією суми квадратів відхилень експериментальних і розрахункових точок та методу лінійного програмування.

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.

Здобувачем встановлено позитивний вплив малих модифікуючих додатків деяких компонентів на формування емалевих покриттів різної колірної гами.

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.

Здобувачем проведено огляд літературних джерел з питань колориметрії, визначені необхідні концентрації барвників і інших компонентів для отримання емалевих покриттів із заданими колірними характеристиками.

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.

Здобувачем встановлено технологічні особливості підготовки шихти для отримання білих титанових емалевих покриттів з високими оптичними показниками.

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

Здобувачем проведено порівняльний аналіз результатів диференційно-термічного та рентгенофазового досліджень виробничих та розроблених малофлуористих емалей, зроблено висновки щодо впливу малих модифікуючих додатків на оптичні показники покриттів.

19. Ионне забарвлення емалевых стекол в оксидной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / О. П. Рижова, С. Г. Положай, Н. Ю. Ильченко. *Вопросы химии и химической технологии*. 2019. № 3. С. 145–150.

Здобувачем встановлено особливості забарвлення стекол різного хімічного складу в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ барвниками CuO , CoO , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, з огляду на структурні особливості стекол та їх кислотно-основні властивості. Запропонована методика визначення колірних характеристик прозорих склопокриттів.

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

Здобувачем розроблено метод колірного прогнозування колірних характеристик склоемалевих покриттів.

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

Автором вивчено сумісний вплив забарвлювальних оксидів (CuO , NiO , CoO) на зміну кольору склошару та отримання світло-сірого кольору.

22. Безфториста фрита для кольорового емалевого покриття : пат.№ 28677 Україна, МПК⁶ С 03 С 8/02. № 97084195 ; заявл. 20.01.98 ; опубл. 16.10.2000, Бюл. № 5.

Здобувачем обґрунтовано доцільність введення ферум (III) оксиду в безфлуористу емаль, встановлено її раціональний склад.

23. Емалевий шлікер для одержання безфтористих 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.

Здобувачем запропоновано рецептуру емалевого шлікеру для одержання безфлуористого блакитного емалевого покриття.

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.

Здобувачем синтезовано білу титанову емаль зі зниженим вмістом Флуору для виробів господарсько-побутового призначення.

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.

Здобувачем розроблено склади світлозabarвлених покриттів кремового і сіро-блакитного кольорів зі зниженням вмістом Флуору для виробів господарсько-побутового призначення.

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.

Здобувачем знайдено раціональний склад прозорої матричної емалі для міді.

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.

Здобувачем проведено дослідження з удосконалення складу титанової емалі із зниженням вмістом Флуору.

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.

Здобувачем досліджено вплив оксидів Fe_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 на колір емалевих покриттів для виробів господарсько-побутового призначення.

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 стелокристаллических материалов* : материалы Международ. науч.-технич. конф. Константиновка, 1997. С. 118.

Здобувачем отримано безфлуористу легкоплавку склоемаль з температурою випалу 800-820°С, яка добре поєднується з різними пігментами.

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 Международ. науч.-технич. конф., 8–9 жовт. 2013 р. Днепропетровск, 2013. С.87–88.

Здобувачем проаналізовано результати ДТА суміші безфлуориста фрита – пігмент червоний або жовтий, надано висновки щодо шляхів переходу на екологічно безпечні склади емалей у виробництві.

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.

Здобувачем розроблено легкоплавку фритту червоного кольору для міді із підвищеним вмістом ZnO, яка забарвлюється під час варки кадмій сульфоселенідами і випалюється в режимі випалу 700°C, 2 хв.

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.

Здобувачем зроблено аналіз проблеми економії енергетичних ресурсів на вітчизняних і європейських підприємствах емалювальної галузі промисловості і запропоновано емалі із зниженою температурою випалу.

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

Здобувачем встановлено механізм глушіння прозорої матричної емалі, яка не містить Плюмбум, розроблено широку колірну палітру емалей для художніх виробів.

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 силикатних матеріалів*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-техн. конф., 10-11 жовт. 2018 р. Дніпро: УДХТУ, 2018. С. 94.

Здобувачем розроблено технологічні умови приготування шихти і варки стекол з використанням барвників CdS+Se_{me} для отримання емалевих покриттів червоного кольору.

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 силикатних матеріалів*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-техн. конф., 10-11 жовт. 2018 р. Дніпро: УДХТУ, 2018. С. 96.

Здобувачем встановлено найбільш раціональну послідовність технологічних операцій при складанні шихти для емалевих покриттів білого кольору.

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

Здобувачем обґрунтовано вибір базової склооснови і забарвлювальних оксидів (CuO, NiO, CoO) для отримання покриттів сірого кольору.

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 силикатних матеріалів*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-техн. конф., 10-11 жовт. 2018 р. Дніпро: УДХТУ, 2018. С. 97.

Здобувачем запропоновано спрощену технологію виготовлення художнього виробу у техніці живописної емалі, у зв'язку з використанням розроблених безплумбатових покриттів з однаковою температурою випалу.

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. Загоруйко. *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.

Здобувачем реалізовано ідею розробки методу колірного моделювання для прогнозування колірних характеристик емалевих покриттів, що забарвлені пігментами.

АНОТАЦІЇ

Рижова О.П. Наукові основи технології кольорових екологічно безпечних склоемалей. – 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».

Дисертацію присвячено науковим основам технології екологічно безпечних склоемалевих покриттів широкої колірної гами для сталі і кольорових металів, розробці принципів регулювання та прогнозування їх кольору.

Розроблена спеціальна комп'ютерна програма COLOUR GLASS, яка за визначеними координатами кольору XYZ автоматично розташовує точки кольору на графіку МКО.

Отримані емалі ювелірного та художнього призначення на основі стекло системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Розроблені малофлуористі білі і світлозабарвлені титанові емалі, безфлуориста основа для пігментного способу забарвлення.

Створено метод колірного моделювання, за допомогою якого можна розрахувати співвідношення пігментів для відтворення кольору зразка за заданими колірними характеристиками.

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

Рижова О.П. Научные основы технологии цветных экологически безопасных стеклоэмалей. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических

материалов. Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт».

Диссертация посвящена научным основам технологии экологически безопасных стеклоэмалевых покрытий широкой цветовой гаммы на стали и цветных металлах, разработке принципов регулирования и прогнозирования их цвета

Разработана специальная компьютерная программа COLOUR GLASS, которая по определенным координатам цвета XYZ автоматически размещает точки цвета на графике МКО.

Получены эмали ювелирного и художественного назначения на основе стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Разработаны малофтористые белые и светлоокрашенные титановые эмали, бесфтористая основа для пигментного способа окрашивания.

Создан метод цветового моделирования, с помощью которого можно рассчитать соотношение пигментов для воспроизведения цвета образца с заданными цветовыми характеристиками.

Ключевые слова: стеклоэмаль, Флуор, Плюмбум, ионное окрашивание стекла, пигмент, титановое покрытие, прогнозирование цвета, цветовой тон чистота цвета, палитра, художественные и ювелирные изделия.

Ryzhova Olga. Scientific foundations of colored environmentally safe glass enamel technology. 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".

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

The introduction substantiates the relevance of the dissertation topic, formulates the main purpose and objectives of the work.

The first section provides an analysis of the patent and scientific and technical literature.

The second section provides the basic concepts and definitions used in the work, 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 studies on the development of small fluoride titanium enamel with a firing temperature of 830°C.

The fifth section had devoted to scientific bases of technology of fluorless enamel frits for pigment method of coloring.

The sixth section has devoted to the development of the color modeling method for reproducing the color of a sample with specified color characteristics.

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

As a result of the research on the topic of dissertation the following scientific results has 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, the regions of glass formation has been determined, and the regularities of changes in the properties of glasses depending on their chemical composition has been established;

- the main tendencies of change of glasses color tone has established in the $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system, which has colored by ionic dyes given the structural features of the glasses and their acid-base properties;

- it has been proved that the degree of color intensity of glasses in the system $\text{R}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ and coatings based on them has been arranged in the following sequence: $\text{CoO} > \text{NiO} > \text{CuO} > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 > \text{Fe}_2\text{O}_3$;

- for the first time the mechanism of opacifying of transparent matrix enamel glass in the $\text{R}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ system was introduced when MoO_3 has been established, namely: due to diffraction, which results in the phenomenon of opalescence;

- for the first time the dependence of the diffuse reflection coefficient of enamel coatings on the chemical composition of enamel frits has been established, which is presented in the form of a mathematical model; the correlation coefficient between experimental and calculated values is 0.98;

- for the first time the mechanism of opacifying of transparent matrix enamel glass in the $\text{R}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ system was introduced when MoO_3 has been established, namely: due to diffraction, which results in the phenomenon of opalescence;

- for the first time it has been discovered that Fe_2O_3 "small additive" in the amount of 0.25 wt.% in the composition of lead-free enamel glasses on the basis of the $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ base system and 1 wt. Fe_2O_3 in the composition of fluor-free enamel glasses on the basis of the $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ base system activates the processes of glass removal stratification, which allows to increase 1.5-2.5 times the intensity of coating damping;

- with the help of a special computer program COLOR GLASS, which automatically calculates the coordinates of the color x , y , the color tone λ , the purity of the color P and applies the color characteristics of the materials to the CIE graph, it has been proved for the first time that the chart of the location of color points can make forecasts about the equilibrium, which formed between ionic coloring complexes during glass melting;

- for the first time in the field of technologies requiring high temperatures, the dependences of the color coordinates of enamel coatings on the composition of the pigment mixture in the form of polynomial mathematical models has been

established, which allowed 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 art and jewelry glasses for non-ferrous metals, which do not contain Plumbum, has been developed. They are characterized by the same firing interval of 780-820°C. A catalog of color samples has created. The palette includes fondon 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 (up to 2.5 wt.%), has been developed, also the composition of fluorless frits to obtain brightly colored enamel coatings pigmented way of color. Temperature operations of the enamel melting is 100°C and firing of coatings is 30-50°C below the known ones.

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