**Мінакова Наталія Олександрівна. Безборні титанові емалі : Дис... канд. наук: 05.17.11 - 2006.**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Мінакова Н.О. Безборні титанові емалі. – Рукопис**.  Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Українській державний хіміко-технологічний університет, Дніпропетровськ, 2006.  Дисертація присвячена розробці складів і наукових основ синтезу нових безборних титанових емалевих покриттів для захисту від корозії виробів з тонколистової сталі і, зокрема, господарчо-побутового та санітарно-технічного призначення.  Обґрунтований вибір базової системи Na2O – TiО2 – SiО2 – Na3AlF6 з постійним вмістом 10 мас.% кріоліту для синтезу безборних титанових емалей та досліджені області склоутворення і кристалізаційна здатність.  Доповнені дані відносно структурних умов, які обумовлюють кристалізацію титанвмісних стекол, зокрема, встановлена необхідність наявності у структурній сітці скла титанатних угруповань зі зв’язком Ti – О – Ti. Встановлені закономірності впливу оксидів Al2O3, P2O5, ZrO2, оксидів лужних та лужноземельних металів і фторидів на властивості безборних титанвмісних емалевих стекол та їх кристалізаційну здатність, що дозволяє цілеспрямовано впливати на їх структуру та отримувати склошар з заданою білизною.  Розроблені безборні титанові білі та світлозабарвлені покриття з температурою випалу 810 – 840С успішно пройшли попередні випробування на ЗАТ „Завод електрогазового обладнання” та рекомендуються для широких виробничих випробувань. | |
| |  | | --- | | 1. Науково та експериментально обґрунтований вибір базової системи для синтезу безборних титанових емалей; встановлено склоутворення в псевдопотрійній області системи Na2O – SiO2 – TiO2 – Na3AlF6, обмеженій концентраціями компонентів, мас.%: Na2O 10-35; TiО2 10-35 й SiО2 45-70 та постійним вмістом 10 мас.% Na3AlF6. Склоутворення при цьому не забезпечують лише шихти, кількість TiО2 в яких у два рази перевищує вміст Na2O. На основі досліджень кристалізаційної здатності стекол для синтезу безборних титанових емалей визначена область базових стекол, які містять: Na2O 10-15; TiО2 15-20, SiО2 55-65, Na3AlF6 10% та досліджені їх фізико-хімічні властивості. 2. За допомогою ІЧ - спектроскопічних досліджень встановлені структурні особливості стекол, які кристалізуються при повторній термообробці при температурах 750, 800 та 850С; до кристалізації з виділенням у кристалічну фазу оксидних сполук титану схильні стекла, у структурі яких є зв'язки Ti-O-Ti; виявлено, що утворення титанових структурних комплексів обумовлює координацію катіонів титану і кристалізацію його сполук, а не сама по собі координація, що дає підставу вважати більш адекватним опис структури стекол не тільки зазначенням координації складових катіонів, а і їх угрупованнями. 3. На підставі комплексного аналізу даних ІЧ-спектроскопії, рентгенофазового аналізу, фізико-хімічних властивостей фрит та оптичних характеристик покриттів встановлені структурне значення катіонів титану, алюмінію й фосфору в титанвмісних безборних стеклах та їх вплив на кристалізацію оксидних сполук титану: іони алюмінію вбудовуються в лужнотитанатну складову скла й сприяють кристалізації титанату натрію, а іони фосфору, навпаки, вбудовуються в кремнеземисту складову і, локалізуючи лужний катіон, сприяють кристалізації діоксиду титану в модифікації анатазу й рутилу. 4. Запропонована і науково обґрунтована структурно-хімічна модель угруповань стехіометричного складу NaB3SiO7, які зв'язані зі структурною сіткою скла лише слабкими міжмолекулярними Вандерваальсовими силами й дозволяють пояснити аномально низьку хімічну стійкість і легкоплавкість натрієвоборосилікатних стекол при відношенні Na2O/B2O3=1/3. Припущення існування такого угруповання в склі дозволило виявити механізм впливу борного ангідриду на кристалізацію діоксиду титану в емалевих стеклах і скласти рівняння, за допомогою якого можна розраховувати мінімальну кількість діоксиду титану, при якому починається його кристалізація. 5. Обґрунтована ймовірна послідовність утворення структурних елементів у багатокомпонентних стеклах, виходячи з міцності зв'язку катіон–кисень, кількості й типу катіонів, що входять до їх складу. Висунуті припущення щодо з’єднання угруповань скла в єдиний каркас при наявності декількох сіткоутворюючих оксидів: між собою з’єднуються катіони, різниця міцності зв’язків катіон–кисень яких є найнижчою. 6. На основі здійснених досліджень розроблені склади й основи технології виробництва нових видів безборних титанових емалей та встановлена необхідність обґрунтованого вибору співвідношення в них основних компонентів для одержання покриттів із заданою білизною; виявлений позитивний вплив оксидів: MgO, ZrO2, P2O5 й Al2O3 на білизну емалевих покриттів. 7. Виявлений ефективний вплив на підвищення білизни й стабільність оптичних характеристик безборних титанових емалей електролітів (азотнокислих солей натрію та літію) і млинових добавок: глинозему (до 1,5 мас.ч) та тонкомолотого кварцового піску (до 6 мас.ч.). Лабораторними й промисловими дослідженнями визначені оптимальні температури варіння (1260 - 1280С) і випалу (780 - 840С) синтезованих безборних титанових емалей. 8. Встановлено можливість отримання світлозабарвлених безборних емалевих покриттів широкої гами кольорів з використанням оксидів CoO, CuO, Cr2O3, Fe2O3, які вводять на плавлення, або солей металів змінної валентності, що додаються на помел їх фрит. За допомогою сучасних методів колориметрії виявлена залежність колірних характеристик емалевих покриттів від аніонних складових солей металів змінної валентності; виявлені закономірності підтверджені даними термодинамічних розрахунків; доказана принципову можливість одержання безборних емалей кремових кольорів при введенні діоксиду титану до складу їх шихти рутиловим концентратом, що містить оксид заліза. 9. Результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес Українського державного хіміко-технологічного університету при підготовці фахівців і магістрів за фахом 8.0.91.60.6 «Хімічна технологія тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів» | |