

*В.И. Голеус***СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОФРИТТ КАК ОСНОВЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ**

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр

Обзор известных составов промышленных эмалевых покрытий для стали показал, что основой для их получения по шликеро-обжиговой технологии являются боросиликатные стеклофритты, в которых суммарное содержание базовых оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  находится в пределах 70–90 мол.%. Именно эти компоненты в наибольшей степени оказывают влияние на значения вязкости, поверхностного натяжения, температурного коэффициента линейного расширения и водоустойчивости стеклофритт, что необходимо учитывать при проектировании новых составов антикоррозионных эмалей. В результате выполненных исследований установлены закономерности изменения указанных свойств боросиликатных эмалевых стеклофритт в зависимости от содержания в их составе базовых оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ . При этом отмечено, что значения вязкости расплавов эмалевых стекол зависят, прежде всего, от содержания  $\text{SiO}_2$ , поверхностного натяжения – от содержания  $\text{V}_2\text{O}_5$ , а температурного коэффициента линейного расширения стекол – от содержания  $\text{Na}_2\text{O}$ . Анализ установленных закономерностей показал, что предпочтительное содержание базовых компонентов в стеклофриттах для получения как грунтовых, так и покровных эмалевых покрытий на стали с температурой обжига  $850 \pm 30^\circ\text{C}$  должно быть следующим (мол.%):  $\text{Na}_2\text{O}$  14–24,  $\text{V}_2\text{O}_5$  5–15,  $\text{SiO}_2$  40–60 при соотношении  $\text{Na}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5=1,1-2,8$ .

**Ключевые слова:** грунтовая эмаль, покровная эмаль, стеклофритта, вязкость, поверхностное натяжение, температурный коэффициент линейного расширения, водоустойчивость.

**Введение**

В производстве изделий из черных металлов широко используются стеклоэмалевые покрытия, которые получают по шликеро-обжиговой технологии [1–3]. Эта технология предусматривает нанесение покрытий из водных суспензий (шликеров) и закрепление их на поверхности изделия обжигом при температуре  $800-900^\circ\text{C}$ .

Как правило, эмалевые покрытия на стальных изделиях являются двухслойными. Первый слой (грунтовый) предназначен для обеспечения прочного сцепления покрытия с поверхностью металла. Второй слой (покровный) является носителем необходимых эксплуатационных и декоративных свойств эмалевых покрытий.

Следует при этом отметить, что в производстве труб, водонагревательных баков и других стальных изделий наряду с двухслойным эмалированием применяется также и однослойное, при котором покрытия должны сочетать свойства, как грунтовых, так и покровных эмалей.

Покровные эмали, чаще всего, являются белыми и заглуженными. Получают их на основе стеклофритт склонных при температурах обжига к кристаллизации с образованием мелкодисперсных кристаллов  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NaF}$  и других соединений.

Основными компонентами эмалевого шликера являются стеклофритты, которые при температурах обжига образуют расплав, свойства которого должны обеспечить формирование сплошного защитного покрытия [1].

Практика получения стекловидных покрытий на подложках из различных материалов показывает, что температурно-временной режим их обжига определяется в первую очередь значениями вязкости ( $\eta$ ) и поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) расплава стекла. При температурах обжига для формирования сплошного покрытия вязкость расплава стекла должна быть в пределах  $10^3-10^4$  П, а его поверхностное натяжение –  $(230-310) \cdot 10^{-3}$  Н/м. Для получения согласованного спая эмалевого покрытия со сталью температурный коэффициент линейного расшире-

ния ( $\alpha$ ) стекла должен иметь значение в пределах  $(80-100) \cdot 10^{-7}$  1/К [3,4].

Значения указанных технологических свойств определяются химическим составом стеклофритт. Кроме того от состава фритт в основном зависят и эксплуатационные характеристики покрытий. Например, сопротивление эмалевых покрытий действию различных химических реагентов находится в прямой зависимости от химической стойкости исходных стеклофритт. Это свойство стеклофритт, в соответствии с ГОСТ 10134.0-82 – 10134.3-82, оценивается по количеству 0,01 н. водного раствора HCl ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) пошедшего на нейтрализацию щелочи, которая при взаимодействии поверхности стекла с кипящей дистиллированной водой перешла в раствор. Для большинства известных эмалевых фритт водоустойчивость (В) определенная таким образом, соответствует 3 гидролитическому классу, т.е. количество раствора HCl достигает или превышает 0,85  $\text{см}^3/\text{г}$  ( $\lg V = -0,071$ ) [5-8].

Основой химического состава большинства промышленных эмалевых фритт является оксидная система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . В зависимости от функционального назначения и эксплуатационных характеристик эмалей содержание базовых оксидов в них может изменяться в широких пределах (мол.%):  $\text{SiO}_2$  30-70,  $\text{B}_2\text{O}_3$  0-30,  $\text{Na}_2\text{O}$  10-30. При этом суммарное содержание этих оксидов в стеклофриттах для получения как грунтовых, так и покровных покрытий, находится в пределах 70-90 мол.% [1,5].

Кроме указанных компонентов в составы различных эмалевых фритт могут входить также оксиды щелочноземельных металлов, алюминия, железа, марганца, цинка, фосфора, а также фториды и другие компоненты (табл. 1).

Таблица 1  
Среднее содержание основных компонентов (мол.%) в стеклофриттах для получения грунтовых и покровных стеклоэмалевых покрытий

№ п/п	Компоненты стеклофритт	Грунтовые эмали	Покровные эмали
1	$\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O}$	80	80
2	$\text{TiO}_2$	2	14
3	$\text{Al}_2\text{O}_3$	2	2
4	$\text{MgO}$	4	3
5	$\text{CaO}$	5	–
6	$\text{BaO}$	1	–
7	$\text{MnO}$	3	–
8	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2	–
9	$\text{CoO}$	0,5	–
10	$\text{NiO}$	0,5	–
11	$\text{P}_2\text{O}_5$	–	1
12	Сумма	100	100
13	F сверх 100 мас.ч.	–	2,7

В соответствии с данными табл. 1, можно заключить, что температурно-временной режим обжига и эксплуатационные свойства боросиликатных эмалевых покрытий зависят в основном от содержания в их составе базовых оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ . Эти зависимости лежат в основе проектирования новых составов эмалей с заданным комплексом технологических и эксплуатационных свойств. Однако, обобщенных данных о свойствах боросиликатных стеклофритт в технической литературе имеется еще не достаточно.

В связи с этим целью работы является выявление основных закономерностей изменения свойств боросиликатных стеклофритт для получения грунтовых и покровных эмалевых покрытий на стали, в зависимости от содержания в их составе базовых оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ .

#### Методика проведения исследований и их результаты

В качестве объекта исследований выбраны стекла со следующей обобщенной химической формулой:  $(80-n-m)\text{SiO}_2 \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot m\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{Me}_x\text{O}_y$ , где  $\text{Me}_x\text{O}_y$  – сумма дополнительных оксидов, которые могут входить в состав грунтовых или покровных эмалей (табл. 1).

Значения  $\lg \eta$ ,  $\sigma$ ,  $\alpha$  и  $\lg V$  для исследуемых стекол оценивались расчетным способом по математическим моделям, которые получены экспериментально-статистическими методами с использованием, как собственных экспериментальных данных, так и данных заимствованных из электронной базы SciGlass [9-12].

Точность расчета свойств по этим математическим моделям оценивается среднеквадратичными отклонениями расчетных значений от экспериментальных:  $\Delta \lg \eta = \pm 0,22$  (П);  $\Delta \sigma \cdot 10^3 = \pm 22$  Н/м;  $\Delta \alpha \cdot 10^7 = \pm 6$   $\text{K}^{-1}$ ;  $\Delta \lg V = \pm 0,15$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ). Приведенные значения среднеквадратичных отклонений дают основание полагать, что точность описания указанных свойств математическими моделями является вполне удовлетворительной и достаточной для решения различных технологических задач, которые связаны с проектированием составов стеклофритт для получения стекловидных покрытий на подложках из различных материалов. В частности эти расчетные методы могут быть использованы для определения наиболее рационального содержания базовых компонентов в боросиликатных эмалевых покрытиях.

Результаты расчета свойств стеклофритт в зависимости от содержания базовых оксидов приведены в виде графиков на рис. 1-4.

#### Обсуждение результатов расчетных исследований

Из данных, приведенных на рис. 1-4, следует, что в наиболее сложной зависимости от

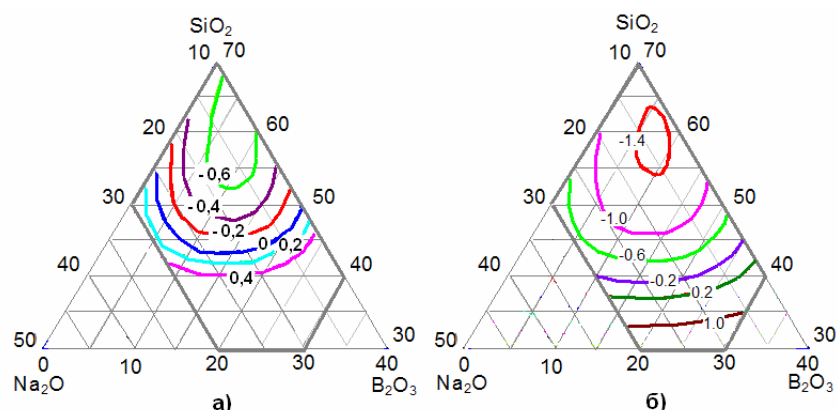


Рис. 1. Значения  $\lg B$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) для грунтовых (а) и покровных (б) стеклофритт в зависимости от содержания в их составе оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$

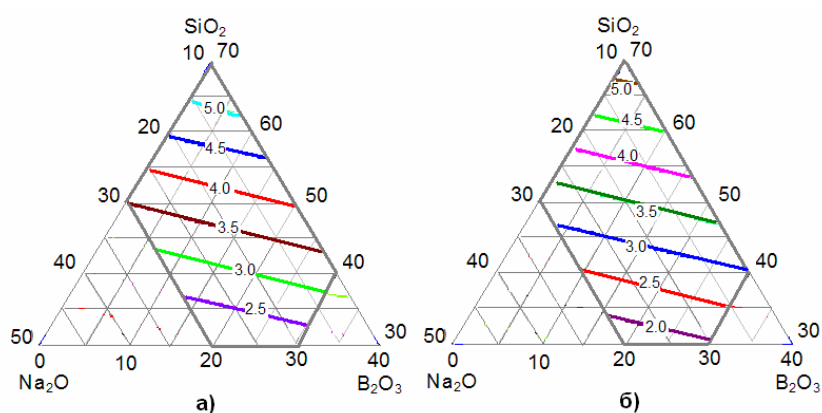


Рис. 2. Значения  $\lg \eta$  ( $\Pi$ ) при  $850^\circ\text{C}$  для расплавов грунтовых (а) и покровных (б) стеклофритт в зависимости от содержания в их составе оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$

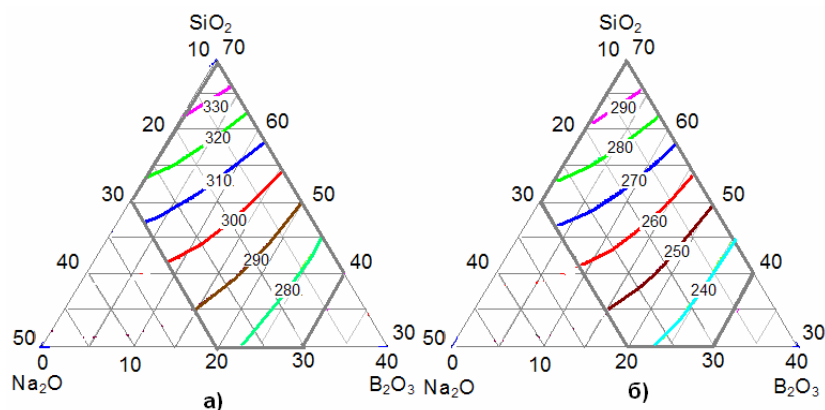


Рис. 3. Значения  $\sigma \cdot 10^3$  ( $\text{Н/м}$ ) при  $850^\circ\text{C}$  для расплавов грунтовых (а) и покровных (б) стеклофритт в зависимости от содержания в их составе оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$

состава стеклофритт находится их водоустойчивость. При этом необходимо отметить, что закономерности изменения значений  $\lg B$  в зависимости от содержания базовых компонентов, как в грунтовых стеклофриттах, так и в покровных являются подобными. Однако стеклофритты для получения покровных эмалей, которые отличаются значительным содержанием  $\text{TiO}_2$  (14 мол.%), имеют соответственно и большую водоустойчивость, чем стеклофритты для полу-

чения грунтовых эмалей.

Наибольшей устойчивостью к действию горячей воды отличаются фритты с повышенным содержанием кремнезема (более 55 мол.%). Увеличение в составе эмалевых стекол оксида натрия способствует значительному снижению их водоустойчивости.

Для эмалевых стекол с постоянным содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  значения  $\lg B$  находятся в экстремальной зависимости от содержания в их со-

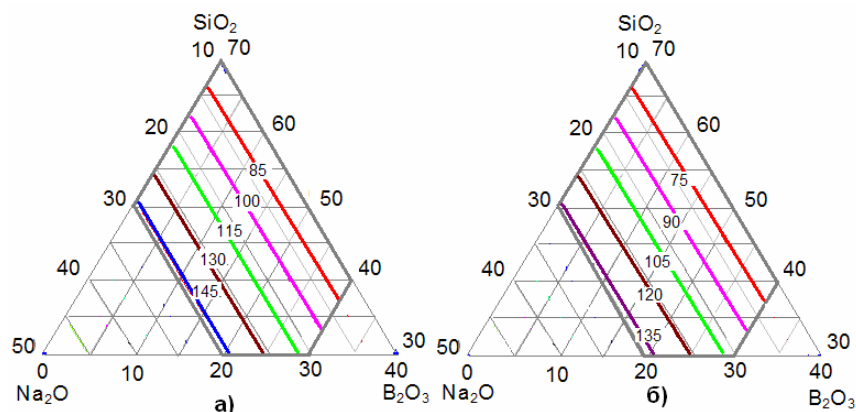


Рис. 4. Значения  $\alpha \cdot 10^7$  (1/К) для грунтовых (а) и покровных (б) стеклофритт в зависимости от содержания в их составе оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$

стве борного ангидрида. Так, например, увеличение содержания в стеклах  $\text{B}_2\text{O}_3$  до 5–10 мол.% сначала способствует повышению их водоустойчивости, а затем при содержании  $\text{B}_2\text{O}_3$  более 12–15 мол.% вызывает значительное выщелачивание  $\text{Na}_2\text{O}$  из состава стекла при действии на его поверхность горячей воды.

Анализ расчетных значений  $\lg \eta$ ,  $\sigma$  и  $\alpha$  для исследуемых составов стеклофритт показал, что вязкость расплавов эмалевых стекол определяется, преимущественно, содержанием  $\text{SiO}_2$ , поверхностное натяжение – количеством  $\text{B}_2\text{O}_3$ , а значения температурного коэффициента линейного расширения стекол – присутствием  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Повышению значений вязкости и поверхностного натяжения исследуемых боросиликатных расплавов способствует соответственно увеличение содержания в стеклофриттах кремнезема и уменьшение количества борного ангидрида. Значения температурного коэффициента линейного расширения стекол повышаются с

увеличением в них содержания  $\text{Na}_2\text{O}$ . Необходимо также отметить, что расплавы стеклофритт покровных эмалей в сравнении с грунтовыми отличаются меньшими значениями вязкости, поверхностного натяжения и температурного коэффициента линейного расширения. Как известно [8] указанная особенность, как и в случае с водоустойчивостью, обусловлена повышенным содержанием в покровных эмалях диоксида титана.

Оценивая в целом установленные закономерности изменения значений  $\lg V$  можно отметить, что эмалевые фритты с водоустойчивостью, которая соответствует третьему и более высокому гидролитическому классу, должны содержать в своем составе  $\text{SiO}_2$  более 40 мол.% при наиболее предпочтительном соотношении  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3=1,1-2,8$ . Кроме того учитывая, что вязкость эмалевых расплавов зависит в основном от содержания в их составе кремнезема (рис. 2), то содержание его в стеклофриттах для

Таблица 2

Содержание базовых компонентов (мол.%) и свойства стеклофритт для получения однослойных покрытий на стальных трубах горячего водоснабжения [13], а также покровных белых титановых стеклоэмалей [14]

№ п/п	Компоненты, значения свойств стеклофритт и покрытий	Источник	
		[13]	[14]
1	$\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	88,9	
2	$\text{SiO}_2$	58,9	
3	$\text{B}_2\text{O}_3$	8,0	
4	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	21,9	
5	$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3$	2,73	
6	Гидролитический класс водоустойчивости фритт по ГОСТ 10134.0-82 – 10134.3-82	1/98	
7	Температурный коэффициент термического расширения, $\alpha \cdot 10^7$ , 1/К	91	
8	Температурный интервал обжига покрытий, °С	840–880	800–840
9	Потеря массы покрытия после кипячения в воде в течение 48 ч, мг/см <sup>2</sup> ·ч	0,04	–
10	Потеря массы покрытия после кипячения в 4%-ом растворе NaOH в течение 4 ч, мг/см <sup>2</sup> ·ч	0,02	–
11	Потеря массы покрытия после кипячения в 20%-ом растворе HCl в течение 4 ч, мг/см <sup>2</sup> ·ч	0,71	–
12	Время действия 4%-го раствора уксусной кислоты, после которого наступает потеря блеска эмалевого покрытия (ДСТУ 3276-95), мин	–	120



получения покрытий с температурой обжига  $820 \pm 20^\circ\text{C}$  должно быть не более 52 мол.%. Увеличение в составе стеклофритт содержания  $\text{SiO}_2$  до 60 мол.% вызывает необходимость увеличения температуры обжига покрытий до  $880\text{--}900^\circ\text{C}$ . Расплавы эмалевых стекол с указанным содержанием базовых компонентов характеризуются значениями поверхностного натяжения менее  $310 \cdot 10^{-3}$  Н/м и обеспечивают получение как грунтовых, так и покровных эмалевых покрытий с допустимыми значениями температурного коэффициента линейного расширения:  $(90\text{--}125) \cdot 10^{-7}$  и  $(75\text{--}105) \cdot 10^{-7}$  1/К, соответственно.

Установленные закономерности являются основой для определения наиболее рационального соотношения базовых компонентов в новых составах боросиликатных стеклофритт, предназначенных для получения эмалевых покрытий на стали с повышенной химической устойчивостью и заданным интервалом обжига [13,14]. Это подтверждается данными (табл. 2) о составе и свойствах стеклофритт для получения однослойных покрытий на стальных трубах, а также покровных белых титановых стекломалек для стали.

Из приведенных данных следует, что стеклофритты с максимальной водоустойчивостью, которая соответствует первому гидrolитическому классу, содержат базовые компоненты в указанных выше пределах и соотношениях. Повышенная водоустойчивость стеклофритт обеспечивает соответственно и получение покрытий с повышенной устойчивостью к действию различных химических реагентов.

#### Выводы

В результате расчетных исследований выполненных с использованием экспериментально-статистических моделей установлены закономерности изменения основных технологических и эксплуатационных свойств боросиликатных эмалевых стеклофритт в зависимости от содержания базовых оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Анализ расчетных значений свойств стекол и их расплавов показал, что для получения как грунтовых, так и покровных эмалей на стали с температурой обжига  $850 \pm 30^\circ\text{C}$  предпочтительно следующее содержание в стеклофриттах базовых оксидов:  $\text{Na}_2\text{O}$  14–24,  $\text{B}_2\text{O}_3$  5–15,  $\text{SiO}_2$  40–60 мол.% при соотношении  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3=1,1\text{--}2,8$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Технология* эмали и защитных покрытий / Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.И. Белый и др. – Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с.
2. *Porcelain (Vitreous) Enamels and Industrial Enamelling Processes The Preparation, Application and Properties of Enamels* / Silvano Pagliuca, William D. Faust et al. – Mantova-Italy: Third Edition, 2011. – 900 p.
3. *Петцольд А., Пешманн Г.* Эмаль и эмалирование: справочник: пер. с нем. Е. К. Бухмана. – М.: Металлургия, 1990. – 574 с.
4. *Певзнер Б. З., Азбель А.Ю.* Модель формирования покрытия из порошка стекла при нагревании // *Физика и химия стекла.* – 1993. – Т.19. – № 1. – С.169-189.
5. *Рубанова О.М.* Хімічностіїкі склоемалі для водонагрівальних апаратів: Дис...канд. техн. наук: 05.17.11. – ДВНЗ «УДХТУ». – Дніпропетровськ, 2014. – 25 с.
6. *Водоустойчивость* эмалевых фритт / Голеус В.И., Рубанова О.Н., Нагорная Т.И., Белый Я.И., Рыжова О.П. // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2011. – № 5. – С.135-137.
7. Голеус В.И., Рубанова О.Н., Нагорная Т.И., Козырева Т.И., Рыжова О.П. *Водоустойчивость эмалевых покрытий* // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2012. – №5. – С. 165 – 168.
8. *Химическая устойчивость титановых эмалевых покрытий* / Голеус В.И., Нагорная Т.И., Рубанова О.Н., Козырева Т.И., Гуржий О.Б. // *Стекло и керамика.* – 2012. – № 8. – С.31-33.
9. *База данных SciGlass-7.4* [Электронный ресурс]: MDL Information System. – Shrewsbury : Institute of Theoretical Chemistry, 2009. – Режим доступа: <http://www.sciglass.info>.
10. *Голеус В.И., Салей Ан.А.* Расчет вязкости расплавов боросиликатных эмалей в зависимости от их состава и температуры // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2015. – № 1. – С.44-47.
11. *Расчет* поверхностного натяжения расплавов боросиликатных стекол / Голеус В.И., Белый А.Я., Сардак Э.М., Белый Я.И. // *Стекло и керамика.* – 1996 – № 8. – С.6-8.
12. *Голеус В.И., Салей Ан.А.* Расчет термического коэффициента линейного расширения боросиликатных стекол // *Вестник НТУ «ХПИ».* – Харьков. – 2004. – № 32. – С.50-53.
13. *Безгрунтові* склоемалі для сталевих труб гарячого водопостачання / Голеус В.І., Кислична Р.І., Нагорна Т.І., Козирева Т.І., Науменко С.Ю., Нікітчук С.М., Салей Ан.А. // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2015.–Т.6 (104). – С.36-39.
14. *Пат. 100948 Україна*, МПК C03C 8/20. Титанова эмаль // В.І. Голеус, О.М. Рубанова, Т.І. Козирева, Т.І. Нагорна (Україна. – № a201112829; Заявл. 01.11.11; Опубл. 11.02.13, Бюл. № 3.

Поступила в редакцию 24.05.2017

**PROPERTIES OF BOROSILICATE GLASS FRIT AS A BASIS FOR OBTAINING GLASS-ENAMEL COATINGS**

*V.I. Goleus*

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

*A review of known compositions of industrial enamel coatings showed that the basis for their production by suspension firing technology are borosilicate glass frites in which the total content of base oxides, such as SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>O, is within the range of 70–90 mol.%. Therefore, these components have a great effect on the values of viscosity, surface tension, temperature coefficient of linear expansion and water resistance of glass frit; these properties should be taken into account when developing new compositions of anticorrosive enamels. As a result of the performed study, the changes in the abovementioned properties of borosilicate enamel glass frit as a function of the content of basic oxides (SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>O) in their composition have been established. It was noted that the viscosity values of the melts of enamel glasses primarily depend on the content of SiO<sub>2</sub> in their composition; the values of surface tension chiefly depend on the content of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; and the values of the temperature coefficient of linear expansion of glasses are mainly determined by the content of Na<sub>2</sub>O. The analysis of the established characteristics revealed that the most preferable content of base components in glass frit to obtain both ground and cover enamel coatings on steel with a firing temperature of 850 ± 30 °C should be as follows (mol.%): 14–24 Na<sub>2</sub>O, 5–15 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 40–60 SiO<sub>2</sub> at the ratio of Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.1–2.8.*

**Keywords:** ground enamel; cover enamel; glass frit; viscosity; surface tension; temperature coefficient of linear expansion; water resistance.

**REFERENCES**

1. Bragina L.L., Zubehin A.P., Belyiy Ya.I., *Tekhnologiya emali i zashchitnykh pokrytii* [Technology of enamels and protective coatings]. NTU «KhPI» Publishers, Kharkiv, 2003. 484 p. (in Russian).
2. Pagliuca S., Faust W.D., *Porcelain (vitreous) enamels and industrial enamelling processes. The preparation, application and properties of enamels*. Third Edition. Tipografia Commerciale, Mantova, Italy, 2011. 900 p.
3. Pettsold A., Peshmann G., *Emal' i emalirovanie: spravochnik* [Enamel and enameling: a reference book]. Metallurgiya, Moscow, 1990. 574 p. (in Russian).
4. Pevzner B.Z., Azbel A.Yu. Model formirovaniya pokryitiya iz poroshka stekla pri nagrevanii [A model of coatings formation from powder at heating], *Fizika i Khimiya Stekla*, 1993, vol. 19, no. 1, pp. 169-189. (in Russian).
5. Rubanova O.M., *Khimichnostiyki skloemali dl'ya vodonagrival'nykh aparativ* [Chemically resistant glass-enamels for water heaters]: thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences, Dnipropetrovs'k, 2014. (in Ukrainian).
6. Goleus V.I., Rubanova O.N., Nagornaya T.I., Belyi Ya.I., Ryzhova O.P. Vodoustoichivost' emalevykh fritt [Water resistance of enamels frits]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2011, vol. 5, pp. 135-137. (in Russian).
7. Goleus V.I., Rubanova O.N., Nagornaya T.I., Kozyreva T.I., Ryzhova O.P. Vodoustoichivost' emalevykh pokrytii [Water resistance of enamels coatings]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2012, vol. 5, pp. 165-168. (in Russian).
8. Goleus V.I., Nagornaya T.I., Rubanova O.N., Kozyreva T.I., Gurzhyi O.B. Khimicheskaya ustoychivost' titanovykh emalevykh pokrytii [Chemical stability of titanium enamels coatings]. *Steklo i Keramika*, 2012, no. 8, pp. 31-33. (in Russian).
9. Electronic resource, *Database SciGlass-7.4*. Available at: <http://www.sciglass.info>.
10. Goleus V.I., Saley A.A. Raschet vyazkosti rasplavov borosilikatnykh emalei v zavisimosti ot ikh sostava i temperatury [Calculation of viscosity of borosilicate enamels melts as a dependence of their content and temperature]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2015, vol. 1, pp. 44-47. (in Russian).
11. Goleus V.I., Belyiy A.Ya., Sardak E.M., Belyiy Ya.I. Raschet poverkhnostnogo natyazheniya rasplavov borosilikatnykh stekol [Calculation of surface tension of borosilicate glasses melts]. *Steklo i Keramika*, 1996, no. 8, pp. 6-8. (in Russian).
12. Goleus V.I., Saley An.A. Raschet termicheskogo koefitsienta lineinogo rasshireniya borosilikatnykh stekol [Calculation of temperature coefficient of linear expansion of borosilicate glasses]. *Vestnik NTU «HPI»*, Kharkov, 2004, no. 32, pp. 50-53. (in Russian).
13. Goleus V.I., Kislichna R.I., Nagorna T.I., Kozireva T.I., Naumenko S.Yu., Nikitchuk S.M., Saley An.A. Bezgruntovi skloemali dl'ya stalevykh trub garyachogo vodopostachannya [Ground-free enamel coatings for steel pipes in hot water supply]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2015, vol. 6, pp. 36-39. (in Ukrainian).
14. Holeus V.I., Rubanova O.M., Kozyreva T.I., Nahorna T.I., *Tytanova emal'* [Titanium enamel]. Patent UA, no. 100948, 2013. (in Ukrainian).