
**НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ**

УДК 666.293:621.78.019.84

**ЖАРОСТОЙКИЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ
ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ
НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ**

© 2009 г. К. Ю. Фроленков

*Орловский государственный технический университет
302020, Орел, Наугорское шоссе 29, ОрелГТУ,
e-mail: lara@ostu.ru*

Поступила в редакцию 13.12.2007 г.

Разработано стеклокерамическое покрытие для защиты низколегированных и малоуглеродистых сталей при технологических нагревах, снижающее потери металла в окалину более чем в 12 раз и существенно уменьшающее обезуглероживание и обезлегирование поверхности защищаемого металла. Покрытие характеризуется оптимальным соотношением между огнеупорной и стекловидной фазами, позволяющим получить надежное сцепление покрытия с металлом; образование, в результате спекания твердой и жидкой фаз, барьерного слоя, препятствующего проникновению кислорода к металлу и тормозящего протекание коррозионных процессов на границе раздела покрытие–металл при нагреве.

PACS: 81.65.Kn

ВВЕДЕНИЕ

Технологические процессы часто предусматривают воздействие на изделие высоких температур, как правило, в окислительной среде, что неизбежно ведет к большим потерям металла как за счет высокотемпературной газовой коррозии, так и вследствие образования на поверхности деталей и полуфабрикатов дефектного слоя из-за окисления, обезуглероживания, обезлегирования и газонасыщения [1, 2].

Одним из наиболее эффективных способов защиты поверхности металла и в частности углеродистых, легированных и других легкоокисляющихся сталей и металлов от высокотемпературной коррозии при технологических нагревах является применение жаростойких покрытий на основе оксидов, силикатов и других тугоплавких неметаллических соединений [3–8].

Создание жаростойких покрытий, формирующихся из твердо-жидких полурасплавленных систем, является одним из новых и перспективных направлений [3, 9–12]. Жидкой фазой в таких покрытиях служат расплавы силикатных систем, эвтектики различных соединений. В качестве кристаллической фазы входят тугоплавкие материалы, выделяющиеся из расплава в процессе формирования покрытий, или изначально вводимые в их состав компоненты различной природы. Возможность варьирования соотношений количеств жидкой и кристаллической фаз в покрытиях

позволяет эффективно регулировать их свойства и степень защитного действия.

Повышение защитных свойств стеклокристаллических и, в частности, стеклокерамических покрытий по сравнению со стекловидными обусловлено введением термодинамически устойчивых, инертных соединений, а также торможением диффузии кислорода через покрытие, вследствие создания термодиффузионного барьера [7]. С другой стороны, из-за электролитической природы стекловидных расплавов при их взаимодействии с поверхностью стали протекают процессы электрохимической коррозии, приводящие к увеличению потерь металла [13, 14]. Однако, защита металла от воздействия внешних агрессивных сред при нагревах может быть достигнута только при достаточно прочном сцеплении покрытия с металлом, что сопряжено с развитием на границе раздела покрытие – металл коррозионных процессов [13, 15]. Следовательно, использование стеклокерамических покрытий для защиты поверхности металла от высокотемпературной коррозии возможно лишь при оптимальном содержании в них жидкой фазы.

В работах [3, 16] было предложено стеклокерамическое покрытие (состав 1), содержащее в качестве стекловидной составляющей (до 20 мас. %) природный стеклообразующий материал – датолитовый концентрат (ГОСТ 46108-75), а в качестве огнеупорной составляющей – песок кварцевый (ГОСТ 2251-77). Покрытие снижало потери стали

09Г2С в окалину при нагреве до 1000°С в 5–7 раз, самопроизвольно отслаивалось от поверхности металла после штамповки и было рекомендовано к внедрению для защиты заготовок днищ цистерн при нагреве перед штамповкой. Однако, поскольку температурный интервал стеклования датолитового концентрата лежит в пределах 910–960°С, то при температуре службы он находится в расплавленном состоянии. Поэтому, для снижения интенсивности электрохимической коррозии металла, содержание датолитового концентрата в покрытии было минимальным. Из-за низкого содержания стеклофазы рассматриваемое покрытие характеризовалось относительно плохим сцеплением с поверхностью металла, что приводило к ухудшению защитных свойств покрытия в результате частичного отслаивания в случае использования для нагрева заготовок полуметодической печи с шагающим подом.

Таким образом, стеклофаза является важнейшим компонентом, определяющим защитные свойства стеклокерамических покрытий [9–14]. В этой связи были проведены исследования, направленные на поиск оптимальной стекловидной составляющей. При выборе системы, в которой предполагалось синтезировать исследуемые стекла, использовали метод экспертного отбора (ранжирования) [17, 18]. В результате проведенного анализа признано целесообразным исследовать стекла в системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CaO--Na}_2\text{O}$. При этом учитывалось, что температура службы стеклокерамических покрытий должна находиться в пределах интервала стеклования стекловидной составляющей [9–12].

Целью работы явилось создание и исследование свойств жаростойких стеклокерамических покрытий для защиты низколегированных и малоуглеродистых сталей при технологических нагревах, а также изучение процессов при формировании этих покрытий и их взаимодействии с поверхностью защищаемого металла.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Варку стекольной шихты производили в корундовых тиглях при температуре 1400–1500°С в течение 30–40 минут. Готовый расплав выливали на металлический лист, затем измельчали до прохода через сито 10000 отверстий на см^2 . Определение температурного интервала стеклования полученных стекол осуществляли на приборе, описанном в [19]. В соответствии с изложенной в [19] методикой интервал стеклования характеризуют величиной деформации Δh мм при нагревании образца высотой 10 мм, спрессованного из порошка исследуемого стекла. Температурой начала стеклования считают температуру, при которой образец под нагруз-

кой 10 г деформируется на 1 мм, а температурой конца стеклования – температуру, при которой образец при тех же условиях деформируется на 8 мм.

Для исследований использовали образцы из стали 09Г2С следующего химического состава (в мас. %): $\text{C} \leq 0.12$; $\text{Si} - 0.5...0.8$; $\text{Mn} - 1.3...1.7$; $\text{Cr} \leq 0.30$; $\text{Ni} \leq 0.30$; $\text{Cu} \leq 0.30$; остальное – Fe [20]. Покрытие на металл наносили шликерным способом. Контроль толщины нанесенного слоя покрытия после естественной сушки осуществляли с помощью толщиномера типа ТПН-ИМЦ. Толщина нанесенного слоя составляла 1.00 ± 0.05 мм. В качестве критерия защитного действия исследуемых покрытий был принят привес Δg металлических образцов, покрытых защитным слоем, при их выдержке в окислительной среде при температуре 1000°С в течение 100 минут. Для получения сравнительных данных была изучена кинетика окисления в тех же условиях металлических образцов без защитных покрытий.

Определение содержания оксидов железа в образцах покрытий после службы осуществляли методами фотометрического и комплексометрического анализов [21]. Значения краевого угла смачивания ϕ исследуемыми расплавами поверхности огнеупорных материалов определяли методом “сидячей капли” при выдержке в течение 20 минут при температуре 1000°С. Угол измеряли по фотографиям ($\times 10$) профиля капли. Определение линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР) исследуемых покрытий и стали 09Г2С осуществляли на кварцевом dilatометре вертикального типа ДКВ-2 [22]. Термографические исследования осуществляли на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрден (Венгрия). Рентгенограммы покрытий снимали на дифрактометре УРС-50ИМ в излучении CuK_α (никелевый фильтр). Спектральный анализ поверхности стали производили на многоканальном эмиссионном спектрометре ДФС-51.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что в изученной системе наилучшим защитным действием обладает состав (мас. %): $\text{SiO}_2 - 66.0 \pm 0.5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 12.0 \pm 0.5$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 8.0 \pm 0.5$; $\text{CaO} - 7.0 \pm 0.5$; $\text{Na}_2\text{O} - 7.0 \pm 0.5$. В дальнейшем это стекло будем обозначать индексом М.

Температурный интервал стеклования данного состава лежит в пределах 810–1100°С, величина Δh при 1000°С равнялась 6.1 мм. Защитное покрытие из указанного стекла, снижало до 10 раз потери стали 09Г2С в окалину при принятых условиях нагрева. Однако в процессе службы в состав покрытия переходило до 4.0 ± 0.5 мас. % FeO и 16.0 ± 0.5 мас. %

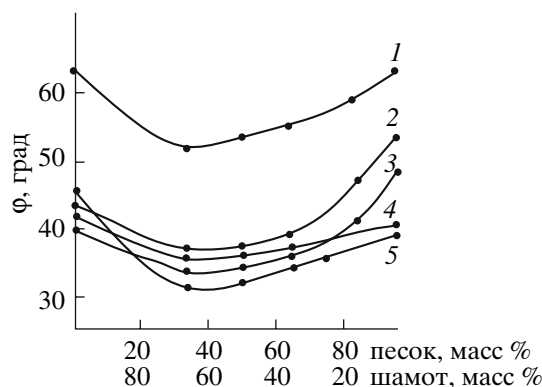


Рис. 1. Значения ϕ исследуемыми стекловидными материалами огнеупорных подложек из песка, шамота и их композиций при $t = 1000^\circ\text{C}$: 1 – М; 2 – М87.5Д; 3 – М62.5Д; 4 – М37.5Д; 5 – Д.

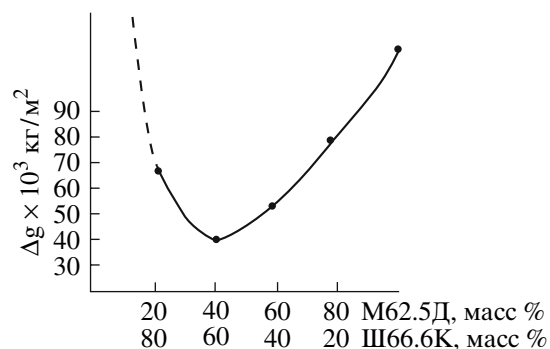


Рис. 2. Зависимость Δg при $t = 1000^\circ\text{C}$ и времени выдержки 100 мин. образцов из стали 09Г2С защищенных стеклокерамическими композициями от соотношения в них стекловидных и огнеупорных составляющих.

Fe_2O_3 , что свидетельствует, согласно [9–14], об интенсивном протекании процессов электрохимической коррозии металла под стекловидным расплавом.

Последующие исследования были направлены на создание на основе вышерассмотренных стекла М и состава 1 высокоэффективных стеклокерамических покрытий, а также на изучение процессов, протекающих при их формировании. Оптимизацию состава покрытий осуществляли руководствуясь, следующими соображениями.

При формировании стеклокерамических покрытий основная роль в образовании надежного барьера, препятствующего проникновению кислорода к металлу, отводится уплотнению защитного слоя из-за спекания огнеупорных компонентов, реагирующих с жидкой фазой [14, 23]. Для быстрого протекания уплотнения необходимо наличие заметного количества стекловидного расплава и хорошего смачивания им твердой фазы [24, 25]. Однако, для ослабления протекания процессов электрохимической коррозии на контакте покрытие – металл, содержание жидкой фазы в стеклокерамическом покрытии в процессе службы должно быть минимальным. Минимальная концентрация жидкой фазы в стеклокерамических покрытиях, при которой еще возможно получение сплошного покрытия, также зависит от смачивающей способности стекловидным расплавом поверхности огнеупорных компонентов [26].

Исходя из изложенного, для получения стеклокерамических покрытий подбирали такие композиции (огнеупорный компонент – стеклофаза), которые характеризуются минимальными значениями ϕ при температуре службы покрытия. В результате определения краевых углов смачивания стеклом М и датолитовым концентратом различных огне-

упорных материалов было установлено, что при температуре 1000°C стекло М лучше всего смачивает шамот каолинизированный марки ШТА (МР-ТУ 1419-13-66), а датолитовый концентрат – песок кварцевый. Указанные компоненты и были выбраны для проведения последующих исследований. Для обозначения указанных материалов приняты следующие буквенные индексы: Д – датолитовый концентрат; Ш – шамот каолинизированный; К – песок кварцевый. При обозначении композиций после буквенного индекса цифрами указывается содержание соответствующего компонента в мас. %. Содержание последнего из компонентов определяют вычитанием из 100 мас. % суммы содержания предыдущих компонентов. (Например, ранее рассмотренный состав 1 будет обозначаться как Д20К.)

Были определены значения ϕ при $t = 1000^\circ\text{C}$ расплавами стекла М, датолитового концентрата и стеклообразующих композиций М87.5Д, М62.5Д, М37.5Д огнеупорных подложек из песка, шамота и композиций Ш66.6К, Ш50.0К, Ш33.3К (рисунок 1). Как видно из приведенных данных наилучшее смачивание достигалось в случае огнеупорной подложки Ш66.6К.

Для выбора оптимального соотношения стекловидного и огнеупорного компонентов в разрабатываемых покрытиях было определено защитное действие стеклокерамических покрытий, содержащих огнеупорный и стекловидный компоненты в разных соотношениях. В качестве огнеупорного компонента использовали композицию Ш66.6К, в качестве стекловидного – М62.5Д (датолитовый концентрат ввиду его легкоплавкости не исследовали). Экспериментальные данные проиллюстрированы на рис. 2.

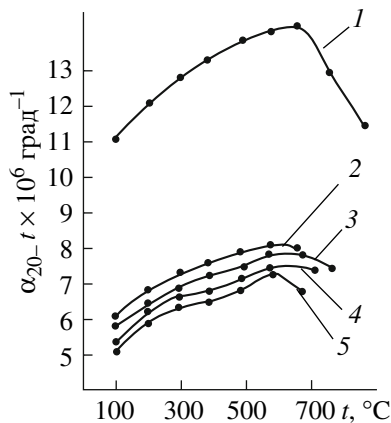


Рис. 3. Температурная зависимость ЛКТР исследованных стеклокерамических покрытий и стали 09Г2С: 1 – сталь 09Г2С; 2 – М35Д5Ш40К; 3 – М15Д25Ш40К; 4 – М20Д20Ш40К; 5 – М25Д15Ш40К.

Как видно оптимальным явилось содержание 40 мас. % стекловидной и 60 мас. % огнеупорной составляющих, что соответствует составу М25Д15Ш40К. Содержание большего количества огнеупорного наполнителя приводит к увеличению Δg покрытий из-за недостаточной их сплошности. Введение же большего количества стекловидной составляющей приводит к ухудшению защитного действия за счет усиления процесса электрохимической коррозии.

В дальнейшем были изучены защитно-технологические свойства покрытий рассматриваемой серии. В качестве огнеупорного наполнителя в этих покрытиях применялась композиция Ш66.6К, в качестве стекловидной фазы – композиции М87.5Д (состав М35Д5Ш40К), М62.5Д (состав М25Д15Ш40К), М50Д (состав М20Д20Ш40К), М37.5Д (состав М15Д25Ш40К).

Предварительно, для определения способности рассматриваемых покрытий к самопроизвольному отслаиванию с поверхности металла после службы, была изучена температурная зависимость их ЛКТР (α_{20-t}) (рис. 3), откуда видно, что ЛКТР всех покрытий существенно отличался от этого параметра стали 09Г2С. Наибольшее различие в значениях ЛКТР покрытия и стали достигалось в случае состава М25Д15Ш40К.

В табл.1 даны результаты определения значений Δg и Δh исследованных покрытий, а также данные о количестве оксидов железа переходящих в покрытия в процессе службы и их отслаиванию после выполнения защитной функции. Здесь же представлены данные об указанных параметрах состава Д20К и о значениях Δg образцов стали 09Г2С при принятых условиях нагрева. Видно, что составы серии МДШК значительно лучше выполняют защитную функцию по сравнению с покрытием Д20К. Исследованные составы хорошо отслаивались с поверхности металла после службы. Лучше других отслаивалось покрытие М25Д15Ш40К, что находится в соответствии с данными рис. 3.

По параметру Δh все изученные покрытия относятся к составам, спекающимся при температуре службы. Лучший из числа испытанных состав М25Д15Ш40К снижает интенсивность высокотемпературного окисления стали 09Г2С при нагреве в рассматриваемых условиях более чем в 12 раз и самопроизвольно отслаивается с ее поверхности после службы. Незначительное количество оксидов железа, переходящих в процессе службы в это покрытие свидетельствует об относительно низкой интенсивности процесса электрохимической коррозии. Тем не менее возникающие на межфазной границе электрохимические процессы обеспечивают надежное сцепление покрытия с металлом.

Таблица 1. Защитно-технологические свойства изученных покрытий

№ п/п	Маркировка покрытия	$\Delta g \times 10^3$, кг/м ²	Δh , мм	Содержание оксидов железа после службы, мас. %		Отслаивание после службы
				FeO	Fe ₂ O ₃	
1	Д20К	68.15	3.4	1.52	4.80	самопроизвольно
2	М35Д5Ш40К	41.15	4.8	2.32	6.70	самопроизвольно
3	М25Д15Ш40К	38.65	4.6	2.35	6.75	самопроизвольно
4	М20Д20Ш40К	40.25	4.4	2.75	7.05	легкое механическое воздействие
5	М15Д25Ш40К	42.38	4.1	3.15	7.95	легкое механическое воздействие
6	без покрытия	467.70	–	–	–	–

Для выяснения характера процессов, приводящих к усилению защитного действия покрытий рассматриваемой серии выполнены дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы исследуемых покрытий и материалов из которых они синтезированы. Дериватограмма покрытия М25Д15Ш40К при нагреве до температуры 1000 °С со скоростью 10° в минуту представлена на рис. 4.

Первый эндоэффект при $t = 80\text{--}120^\circ\text{C}$ соответствует удалению гигроскопической воды. Следующий эндоэффект при $t = 570^\circ\text{C}$ вызван полиморфным превращением α -кварца в β -кварц. Эндоэффекты при температурах 580°C и 840°C объясняются согласно [27] двухфазной природой боросиликатных стекол, состоящих из более жесткого силикатного каркаса и низкотемпературного боросиликата с умеренным содержанием кремнезема. Следовательно, эндоэффект при $t = 580^\circ\text{C}$ связан с плавлением низкотемпературного боросиликата, а при $t = 840^\circ\text{C}$ – с размягчением силикатного каркаса. Эндоэффект при $t = 750^\circ\text{C}$ связан, согласно [28], с удалением химически связанной воды из минерала $2\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (датолит). И, наконец, эндоэффект при $t = 950^\circ\text{C}$ вызван плавлением минерала $2\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Таким образом, при обжиге исследованного покрытия наблюдаются фазовые превращения в исходных материалах и появление жидкой фазы. Это, согласно [9–11, 14, 24, 27] обеспечивает спекание покрытия и возникновение в нем новообразований, способствующих повышению защитных свойств покрытия. Для идентификации возникающих новообразований был применен метод рентгенофазового анализа исследованных стеклокерамических покрытий, обожженных при $t = 1000^\circ\text{C}$ в течение 100 минут. Полученные данные приведены на рис. 5.

Установлено, что основной фазой, присутствующей в составе Д20К (рисунок 5а) является кварц, кроме того, в заметном количестве присутствует кристобалит, в небольших количествах отмечаются волластонит и борат кальция, в следовых количествах зафиксированы датолит и муллит. Фазовый состав покрытий М25Д15Ш40К (рисунок 5б), М15Д25Ш40К (рисунок 5в) и М35Д5Ш40К (рисунок 5г) сходен. Основные фазы кварц и кристобалит, присутствуют волластонит, анортит, муллит и CaAlVO_4 .

Хотя рентгенограммы дают качественную оценку содержания фаз, все же исходя из количества и интенсивности дифракционных максимумов можно утверждать, что в образцах серии МДШК кварца и кристобалита существенно меньше, чем в составе Д20К. Из покрытий указанной серии наибольшее количество кварца присутствует в образце состава

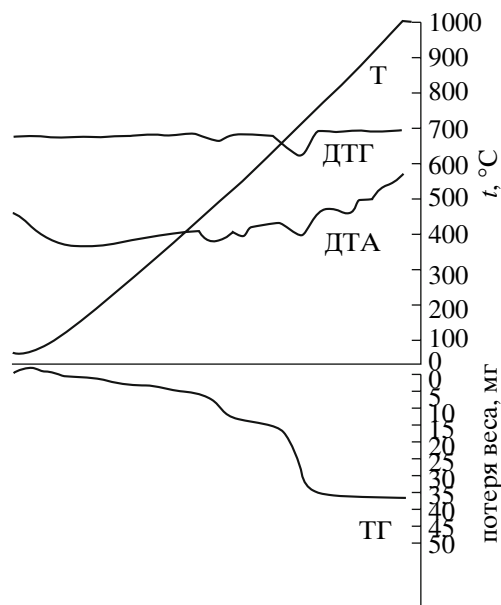


Рис. 4. Дериватограмма покрытия М25Д15Ш40К.

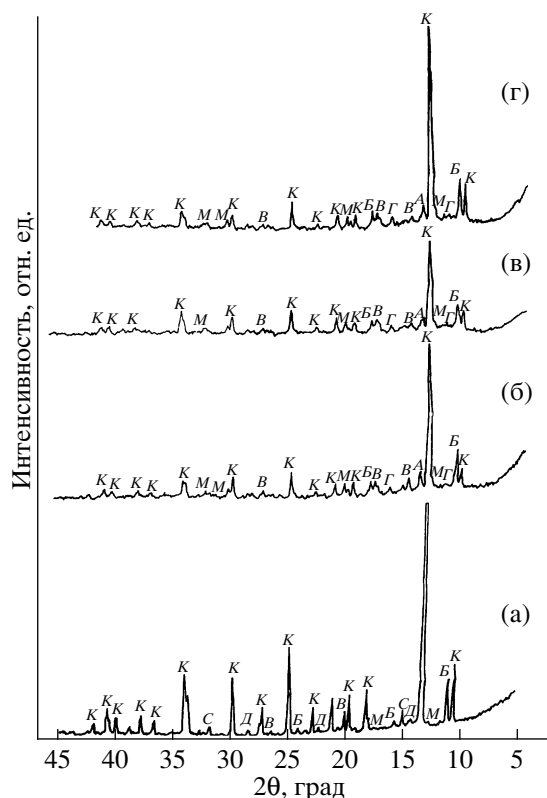


Рис. 5. Рентгенограммы исследуемых покрытий: а – Д20К; б – М25Д15Ш40К; в – М15Д25Ш40К; г – М35Д5Ш40К; К – кварц; Б – кристобалит; В – волластонит ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$); С – борат кальция ($2\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$); Д – датолит ($2\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$); М – муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); А – анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); Г – CaAlVO_4 ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$).

Таблица 2. Химический состав поверхностного слоя исследованных образцов стали 09Г2С (в мас. %)

Образец	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Al
исходный	0.12	0.65	1.50	0.30	0.25	0.25	–
без покрытия	0.05	0.45	1.12	0.21	0.25	0.25	–
с покрытием	0.10	0.75	1.45	0.30	0.25	0.25	0.10

M35Д5Ш40К. В этом же образце фиксируется максимальное количество кристобалита. Анортит и волластонит в наибольшем количестве наблюдаются в покрытии M25Д15Ш40К. Содержание муллита во всех образцах рассматриваемой серии одинаково.

Возникновение большего количества новообразований при нагревании до 1000°C в составе M25Д15Ш40К по сравнению с другими изученными покрытиями этой серии свидетельствует о том, что в указанном покрытии содержится оптимальное соотношение датолитового концентрата, являющегося поставщиком CaO, и стекла М, при взаимодействии которого с этим оксидом возникают тугоплавкие муллит, анортит и волластонит. Возникшие новообразования, являясь барьером, препятствующим диффузии кислорода и продуктов сгорания топлива к поверхности металла [14, 23], обуславливают высокие защитные свойства разработанного покрытия.

Результаты спектрального анализа поверхностного слоя стали 09Г2С нагретой с защитным покрытием M25Д15Ш40К и без него представлены в таблице 2. Полученные данные свидетельствуют о том, что применение защитного покрытия значительно снижает обезуглероживание и обезлегирование поверхностного слоя исследованной стали при высокотемпературном нагреве. Это позволит существенно снизить объем трудовых и энергетических затрат при ручной и машинной зачистке поверхности стальных заготовок после термообработки. Обогащение же поверхностного слоя стали кремнием и алюминием приводит, в соответствии с [29], к повышению жаростойкости и окислительной стойкости поверхности стали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований было создано жаростойкое стеклокерамическое покрытие для защиты низколегированных и малоуглеродистых сталей при технологических нагревах, снижающее потери металла в окалину более чем в 12 раз и существенно уменьшающее обезуглероживание и обезлегирование поверхности защищаемого

металла. Методами химического, дифференциально-термического, рентгенофазового анализов и квантометрии были исследованы процессы, протекающие при формировании покрытий и их взаимодействии с поверхностью стали. Показано, что благодаря оптимальному соотношению стекловидной и огнеупорной составляющих при нагревании до 1000°C в покрытии образуется жидкая фаза, обеспечивающая закрепление покрытия на поверхности металла, а также протекание процессов твердожидкостного спекания, приводящих к появлению тугоплавких новообразований, эффективно предотвращающих диффузию кислорода и печных газов к поверхности металла. Установлено, что в процессе службы покрытия в приповерхностном слое металла возникает термодиффузионный слой, повышающий жаростойкость и окислительную стойкость поверхности стали.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тайц Н.Ю., Губинский В.И., Минаев А.Н. // Тр. третьего международного конгресса по коррозии металлов. Т. IV. М.: Мир, 1968. С. 117.
2. Чернов В.Е., Ревун М.П., Байбуз А.Н., Андриенко А.Н. // Кузнечно-штамповочное производство. 1980. № 2. С. 32.
3. Фроленков К.Ю. // Известия ВУЗов. Машиностроение. 1997. № 7. С. 128.
4. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969. 278 с.
5. Ивахин С.И., Фирсун В.М., Мошинский А.С. Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л.: Наука, 1969. С. 500.
6. Солнцев С.С., Туманов А.Т. Защитные покрытия металлов при нагреве. М.: Машиностроение, 1976. 240 с.
7. Туманов А.Т., Солнцев С.С. // Обзоры по межотраслевой тематике. ГОСИНТИ. 1972. 54 с.
8. Аннен А.А. Температурустойчивые неорганические покрытия. Л.: Химия, 1967. 240 с.
9. Борисенко А.И., Николаева А.В. Тонкослойные стеклоэмалевые и стеклокерамические покрытия. Л.: Наука, 1970. 70 с.
10. Свирский Л.Д., Прасол Л.И., Брагина Л.Л., Неелова Г.В. Защитные высокотемпературные покрытия. Л.: Наука, 1972. С. 229.
11. Аннен А.А. Защитные высокотемпературные покрытия. Л.: Наука, 1972. С. 135.
12. Аннен А.А. Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л.: Наука, 1969. С. 187.
13. Свирский Л.Д., Брагина Л.Л., Фроленков К.Ю. Новые виды эмалированной посуды и технологические процессы ее изготовления. Свердловск: УНИИЧМ, 1983. С. 19.
14. Свирский Л.Д., Брагина Л.Л., Приходько Л.И. Защитные высокотемпературные покрытия. Л.: Наука, 1972. С. 32.

15. *Борисенко А.И., Ващенко К.А.* Высокотемпературная защита материалов. Л.: Наука, 1981. С. 3.
16. *Фроленков К.Ю.* Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11. Харьков: ХПИ им. В.И. Ленина, 1985. 307 с.
17. *Налимов В.В., Чернова Н.А.* Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М.: Наука, 1965. 340 с.
18. *Бешелев С.Д., Гуревич Ф.Г.* Математико-статистические методы экспертных оценок. М.: Статистика, 1974. 160 с.
19. Инструкция определения плавкости эмалей. Новочеркасск: НПИ, 1977. 56 с.
20. Справочник металлиста / Под ред. Малова А.Н. и др. М.: Машиностроение, 1976. Т. 2. 717 с.
21. *Цитович И.К.* Курс аналитической химии. М.: Высшая школа, 1994. 495 с.
22. *Мазурин О.В., Тотеш А.С., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Тепловое расширение стекла. Л.: АН СССР, 1969. 215 с.
23. *Свирский Л. Д., Брагина Л. Л., Приходько Л. И.* Вестник ХПИ. Химическая технология силикатных материалов и покрытий. Харьков: Вища школа, 1981. Вып. 1. № 175. С. 4.
24. *Кингери У.Д.* Введение в керамику. М.: Стройиздат, 1967. 500 с.
25. *Аппен А.А.* Химия стекла. Л.: Химия, 1970. 352 с.
26. *Певзнер Б.З.* Неорганические и органосиликатные покрытия. Л.: Наука, 1975. С. 24.
27. *Эйтель В.* Физическая химия силикатов. М.: Иностранная литература, 1962. 1055 с.
28. *Беляев Г.И.* Малоборные эмали. Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1968. С. 95.
29. *Бабаков А.А., Приданцев М.В.* Коррозионностойкие стали и сплавы. М.: Металлургия, 1971. 320 с.