



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 52075

(13) C2

(51) МПК

C03C 8/22 (2006.01)

C03C 8/20 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) КОМПЛЕКСНА ФРИТА ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ МАТОВОГО ЕМАЛЕВОГО ПОКРИТТЯ

1

2

(21) 2002021044

(22) 08.02.2002

(24) 16.01.2006

(46) 16.01.2006, Бюл. № 1, 2006 р.

(72) Брагіна Людмила Лазарівна, Саввова Оксана Вікторівна, Шалигіна Оксана Володимирівна, Соболь Наталія Петрівна, Городнічева Ірина Володимирівна

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(56) SU 1747411 A1, 15.07.1992

SU 1615159 A1, 23.12.1990

SU 1632956 A1, 07.03.1991

SU 1682335 A1, 07.10.1991

EP 0267154 A1, 11.05.1988

JP 9067139 A, 11.03.1997

JP 1145347 A, 07.06.1989

(57) Комплексна фрита для одержання матового емалевого покриття на маловуглецевій сталі, яка містить стандартну покривну фриту та цинкотитанову фриту, що містить оксид кремнію та натрію, яка відрізняється тим, що цинкотитанова фрита містить компоненти при наступному співвідношенні, мас. %: SiO₂ 45-50; Na₂O 15-25; TiO₂ 15-20; ZnO 10-20, при співвідношенні стандартної покривної фрити та цинкотитанової фрити 1:1 та при співвідношенні у цинкотитановій фриті оксидів TiO₂/Na₂O ≤ 1.

Запропонований винахід відноситься до складів склоемалей для захисту від корозії, надання особливих експлуатаційних та декоративних властивостей виробам з алюмінованої та маловуглецевої сталі і може бути використаний при виготовленні архітектурно-будівельних елементів сталі, а також для облицювання емальованою рулонною сталлю класних дошок з деревоплит.

Забезпечення матовості покриттів набуває на сьогоднішній день не тільки декоративного, а і прикладного значення. Так, актуальною проблемою є створення та застосування матових покриттів різного кольору з одночасною заміною дефіцитного дерева, яке зараз використовується у великій кількості для виготовлення класних дошок, на деревоплиту з облицюванням тонколистовою емальованою рулонною сталлю. Створення цих емалей та їх впровадження у виробництво дозволить вирішити важливі завдання щодо ресурсо- та енергозбереження, а також забезпечити економію валютних коштів на імпорті згаданих елементів дошок. Крім того, використання таких покриттів сприяє поширенню кольорової палітри будинків.

Однак відомі матові склоемалеві покриття мають ряд недоліків і не можуть бути використані при виготовленні класних дошок.

Так, відома матова фрита, яка може бути використана для одержання матового емалевого покриття на сталі [1]. Вона вміщує компоненти у

наступних співвідношеннях, мас. %:

SiO ₂	57,63 - 60,82
Fe ₂ O ₃	2,48 - 3,39
MgO	0,42 - 0,57
MnO	0,03 - 0,04
K ₂ O	2,02 - 2,77
Al ₂ O ₃	8,85 - 11,7
TiO ₂	0,57 - 0,77
CaO	1,35 - 1,84
Na ₂ O	18,10 - 26,95

але температура випалу покриттів з неї перевищує 860°C, що робить неможливим її використання при емальованні рулонної сталі з товщиною до 0,5мм.

Відома також матова фрита яка вміщує мас. %:

SiO ₂	42 - 52
MgO	3,9 - 12
K ₂ O	0,5 - 3,6
CaO	2 - 2,5
N ₂ O	5 - 7,5
B ₂ O ₃	19 - 20
P ₂ O ₅	4,5 - 5,6
Al ₂ O ₃	5,5 - 8,5

[2], але завдяки цьому складу вона має температурний коефіцієнт лінійного розширення, що не перевищує 65 · 10⁻⁷град⁻¹ через фізико-хімічні властивості фосфатної фрити як компонента суміші для одержання цих покриттів і тому не може бути використана для одержання матового емалевого

(13) C2

(11) 52075

(19) UA

покриття на сталі.

Набільш близькою за технічною сутністю є матове емалеве покриття, що одержують з силікатної фрити та фосфатної фрити [3]. Склад фосфатної фрити (мас.%):

P ₂ O ₅	27,7
K ₂ O	6,8
B ₂ O ₃	14,4
Al ₂ O ₃	28
SiO ₂	4,3
ZrO ₂	3,2
ZnO	3;2
Na ₂ O	9,2

Покриття з суміші згаданих фрит мають температуру наплавлення 780 - 800°C та ТКЛР 130 · 10⁻⁷ град⁻¹. Однак, вони мають недостатньо високу хімічну та абразивну стійкість і тому не можуть бути використані при виготовленні класних дошок та архітектурно-будівельних деталей, а тільки для облицювання деталей внутрішнього оздоблення приміщень.

В основу винаходу покладено завдання - розробити склад матового емалевого покриття для захисту маловуглецевої сталі з температурою випалу не вище 800°C дня захисту класних дошок та архітектурно-будівельних деталей, при одержанні якого в суміші силікатної та фосфатної фрити замінити фосфатну на цинкитанову фриту з підвищеною хімічною та абразивною стійкістю.

Це завдання вирішено шляхом розробки матове емалеве покриття дня емалювання маловуглецевої сталі, яке вміщує силікатну фриту і відрізняється тим, що додатково вміщує цинкитанову фриту при слідуєчому співвідношенні компонентів, мас.%:

SiO ₂	45 - 50
Na ₂ O	15 - 25
TiO ₂	15-20
ZnO	10 - 20

Завдяки вказаному співвідношенню компонентів в цинкитановій фриті при випалі покриття із суміші цієї фрити з силікатною фритою в емалевому розплаві відбувається фазовий розподіл з наступною кристалізацією рутилу TiO₂ та віллеміту Zn₂SiO₄. За рахунок значної різниці між показниками заломлення цих кристалів (2,903 для рутилу та 1,712 для віллеміту) і склофази (1,5) покриття його поверхня набуває матовості.

Розроблені склади цинкитанових фрит здатних до кристалізації при наявності в них SiO₂, Na₂O, TiO₂ та ZnO при співвідношенні TiO₂: Na₂O < 1, й послідуєчої ліквациї при їх змішуванні. Введення в скло більш ніж 18,0мас.ч. ZnO визиває його кристалізацію вже при охолодженні розплаву. При повторному нагріванні відбувається подальше укрупнення вже існуючих кристалів та утворення нових кристалів, що і приводить до втрати блиску.

В лабораторних умовах виготовлено 5 складів цинкитанової фрити, які запропоновано для одержання матового покриття та, для порівняння, фосфатну фриту для одержання матового покриття - прототипу, що наведені у таблиці 1.

Фрити виготовляли за традиційною технологією, до якої входить шихтування сировинних матеріалів та варка фрити у корундових тиглях при температурі 1350°C протягом 3,5 годин та витримці фрити при цій температурі на протязі 0,5 годин. Помел суміші цих фрит разом з стандартною силікатною фритою з доданням 40мас. частин води, 5мас. частин глини здійснювали у лабораторному шаровому млині до повного проходження крізь сито №006. Густина шлікерів дорівнювалась 1,72г/дм³. Одержані шлікери наносили обливом на зразки зі сталі 08кп з попередньо випаленим ґрунтовим покриттям, висушували при температурі 80 - 120°C та випалювали в електричній печі при температурі 800°C.

На одержаних зразках покриттів в лабораторних умовах визначили ступінь кристалізації, блиск та хімічну стійкість покриттів за міждержавним ГОСТ 10798-93. Як видно з таблиці 2, запропоноване співвідношення компонентів у цинкитановій фриті 2 і цинкитановій фриті 4 (табл.1) забезпечує необхідну схильність до кристалізації покриттів завдяки співвідношенню TiO₂: Na₂O < 1 та вмісту ZnO 10мол.% (покриття 2) і співвідношенню TiO₂: Na₂O = 1 та вмісту ZnO 20мол.% (покриття 4). Ступінь блиску цих покриттів є достатнім для одержання матового покриття і складає 37%. Їх хімічна стійкість відповідає класу "А" завдяки вмісту SiO₂ 45 - 50мас.%. Покриття 3 характеризується найвищою схильністю до кристалізації та найменшим блиском (36%), завдяки співвідношенню TiO₂: Na₂O < 1 та вмісту ZnO 20мол.% й хімічною стійкістю класу "АА", завдяки вмісту SiO₂ 47мас.%. Температура випалу покриттів складає 800°C Відхилення від замовлених меж компонентів (покриття 1, покриття 5) веде до зменшення кристалізаційної здатності емалей та посилення блиску 39% внаслідок того, що співвідношення TiO₂ : Na₂O є більшим одиниці. Температура випалу покриття 5 становить 850°C і незважаючи на те, що хімічна стійкість його належить до класу "А" це покриття не відповідає меті винаходу. Температура випалу покриття 1 становить 750°C є допустимою, однак хімічна стійкість даного покриття низька (класу "В"), внаслідок вмісту SiO₂ 44мас.%

Реалізація винаходу у виробництві дозволить одержати якісні емалеві покриття без використання дефіцитних матеріалів та при значному зниженні собівартості продукції.

Джерела інформації:

1. Пат. 1705248 ООСР. МКИ С 03 С 8/62. Матовая бритта: Пат. 1705248 СССР. МКИ С 03 С 8/62/ В.В. Манунян, Н.С. Давыдова; Иститут общей и неорганической химии АНАРМССР. - №4839346; Заявл. 24.05.90: Оубл. 5.06.93, БИ. №3.
2. Матовая глазурь: А. с. 1784598. СССР, С 03 С 8/08/ В.Г. Петров, Г.Ф. Шушов, А.М. Интыкбаев, О.И. Кондратьев. - №3765449. Заявлено 7.09.96; Оубл. 23.11.98, Бюл. №12.
3. Vitreous enamelling A Guide to Modern Enamelling Practice. // K.A. Maskall. D. Write. - Universiti of Leeds, UK s. 27 - 29.

Таблиця 1

Хімічний склад фосфатної фрити у покритті-прототипі та запропонованих фрит*

Оксидний склад фрит	Фосфатна фрита (покриття-прототип)	Цинкитанові фрити				
		Фрита 1 Покриття 1 (за межами)	Фрита 2 Покриття 2	Фрита 3 Покриття 3	Фрита 4 Покриття 4	Фрита 5 Покриття 5 (за межами)
SiO ₂	4,3	44,0	45,0	47,0	50,0	56,0
B ₂ O ₃	14,4					
Na ₂ O	9,2	14,0	25,0	20,0	15,0	10,0
K ₂ O	6,8					
Al ₂ O ₃	28,0					
TiO ₂		21,0	20,0	13,0	15,0	25,0
ZnO	6,4	21,0	10,0	20,0	20,0	9,0
ZrO ₂	3,2					
P ₂ O ₅	27,7					

* До складу покриття-прототипу та запропонованих покриттів, крім вказаних у таблиці фрит входить стандартна силікатна фрита

Таблиця 2

Властивості	Покриття-прототип	Покриття 1 (за межами)	Покриття 2	Покриття 3	Покриття 4	Покриття 3 (за межами)
Схильність до кристалізації	+	+-	++	+++	++	+-
Хімічна стійкість, клас		B	A	AA	A	B
Блиск, %	38	39	37	36	37	39
Твип. °C	800	750	800	800	800	850