



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 52074

(13) A

(51) B C03C8/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ҐРУНТОВА ЕМАЛЬ

1

2

(21) 2002021043

(22) 08 02 2002

(24) 16 12 2002

(46) 16 12 2002, Бюл. №12, 2002р

(72) Брагіна Людмила Лазарівна, Воронов Геннадій Костянтинович, Резнікова Вікторія Вадимівна, Романова Вікторія Володимирівна, Соболь Наталя Петрівна, Шалигіна Оксана Володимирівна

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(57) Ґрунтова емаль для маловуглецевої сталі на основі гальванічного шламу, яка включає оксиди кремнію, бору, натрію, алюмінію, кальцію, заліза,

цинку, нікелю, міді, яка відрізняється тим, що вона додатково включає оксид марганцю при наступному співвідношенні компонентів, мас. %

SiO ₂	40,5 - 42,0
B ₂ O ₃	12,0 - 17,0
Na ₂ O	18,0 - 22,0
Al ₂ O ₃	2,0 - 4,0
CaO	7,0 - 9,0
Fe ₂ O ₃	2,0 - 3,0
ZnO	0,5 - 1,0
NiO	1,5 - 2,0
CuO	3,0 - 4,0
MnO ₂	2,0 - 4,0

Запропонований винахід відноситься до складів склоемалей для захисту від корозії, надання необхідних експлуатаційних властивостей виробам з маловуглецевої сталі і може бути використаний при виробництві господарчого посуду, побутової техніки та деталей архітектурно-технічного призначення.

Ґрунтові емалі для маловуглецевої сталі є однією з найбільш поширених груп склоемалевих покриттів. Внаслідок цього зменшення вартості покриттів і застосування недефіцитних та малокоштовних сировинних матеріалів є важливим питанням в галузі виробництва склоемалей. Окрім цього, ще однією актуальною проблемою є зменшення енерговитрат при отриманні емалевих покриттів, тобто зниження температури їх випалу. На сьогодні температура випалу для звичайних ґрунтових емалевих покриттів становить 870 - 900°C.

Як правило, більшість ґрунтових емалей відносяться до склоподібної системи SiO₂ - B₂O₃ - Al₂O₃ - Me₂O - MeO та містять до десяти і більш компонентів. В якості активаторів зчеплення ґрунтові емалі містять багатокоштовні та дефіцитні оксиди кобальту та нікелю. Тому досить важливим, поряд із зниженням температури випалу, є пошук шляхів заміни багатокоштовних активаторів зчеплення більш дешевою сировиною.

Відомий склад ґрунтової емалі, що містить,

мас. % [1]

SiO ₂	65,25 - 67,23
------------------	---------------

K ₂ O	0,08 - 0,8
Na ₂ O	11,2 - 16,0
CaO	3,7 - 5,46
Ni ₂ O ₃	0,1 - 2,9
Co ₂ O ₃	0,9 - 1,5
B ₂ O ₃	4,23 - 6,44
Na ₂ SiF ₆	0,98 - 5,01
Fe ₂ O ₃	0,04 - 0,43
MgO	0,01 - 0,07
Li ₂ O	0,05 - 5,01

Ця емаль відрізняється високим показником міцності зчеплення зі сталлю, але це досягається наявністю значної кількості дефіцитних та багатокоштовних оксидів кобальту та нікелю. Крім того, вона має температуру випалу 900°C. Відома також ґрунтова емаль складу, мас. % [2]

SiO ₂	25,0 - 45,0
B ₂ O ₃	10,0 - 15,0
Al ₂ O ₃	1,5 - 2,5
K ₂ O	4,0 - 7,0
Na ₂ O	20,0 - 35,0
TiO ₂	5,0 - 15,0
NiO	2,0 - 3,0
Co ₂ O ₃	0,5 - 1,5
ZrO ₂	5,0 - 10,0

яка має температуру випалу не вище за 850°C, але вона теж містить в якості активатора зчеплення оксид кобальту.

Найбільш близькою за технічною сутністю та запропонованим технічним рішенням є ґрунтова

(19) UA (11) 52074 (13) A

емаль на основі гальванічних шламів, яка не вміщує дефіцитних оксидів кобальту і має склад [3], мас %

SiO ₂	57,9
B ₂ O ₃	13,4
Al ₂ O ₃	6,0
Na ₂ O	12,4
K ₂ O	2,0
CaO	4,0
TiO ₂	3,0
ZnO	0,05
Ni ₂ O ₃	1,0
CuO	0,05
Fe ₂ O ₃	0,1 - 0,2
Cr ₂ O ₃	0,1

Однак, ця емаль має температуру випалу 870 - 880°C і короткий інтервал розтікання - всього 31мм, що ускладнює процес формування високоякісного покриття при знижених температурах випалу, особливо при емалюванні деталей складної конфігурації. Окрім цього, до складу цієї ґрунтової емалі входить оксид хрому, який негативно впливає на зчеплення покриття з металом.

В основу винаходу поставлена задача - розробити склад легкотопки ґрунтової емалі з температурою випалу не вище 830°C та інтервалом розтікання не менш 50мм, при одержанні якої для забезпечення міцного зчеплення зі сталлю замість дефіцитної та багатокosztовної сировини - оксидів кобальту й нікелю застосувати відходи гальванічних виробництв машинобудівних підприємств.

Поставлена задача вирішується шляхом розробки ґрунтової емалі на основі гальванічного шламу, яка містить оксиди кремнію, бору, натрію, алюмінію, кальцію, заліза, цинку, нікелю, міді і відрізняється тим, що вона додатково вміщує оксид марганцю, при наступному співвідношенні компонентів, мас %

SiO ₂	40,5 - 42,0
B ₂ O ₃	12,0 - 17,0
Na ₂ O	18,0 - 22,0
Al ₂ O ₃	2,0 - 4,0
CaO	7,0 - 9,0
Fe ₂ O ₃	2,0 - 3,0
ZnO	0,5 - 1,0
NiO	1,5 - 2,0
CuO	3,0 - 4,0
MnO ₂	2,0 - 4,0

При цьому запропонована емаль, на відміну від прототипу, має температуру випалу 800 - 820°C завдяки зниженій кількості оксиду кремнію та підвищеній кількості оксиду натрію. Це, а також додаткове введення оксиду марганцю сприяє зби-

льшенню інтервалу розтікання та підвищенню корозійної активності розплаву до сталі. Основним активатором зчеплення в запропонованій емалі є оксид міді, який разом з оксидом нікелю забезпечує при заявленому їх співвідношенні необхідну інтенсивність протікання процесу електрохімічної корозії на міжфазній границі "емалевий розплав - метал" та досягнення внаслідок цього необхідного ступеня шерохуватості поверхні металу й міцного зчеплення. Окрім того, запропоноване співвідношення компонентів забезпечило підвищені значення теплового коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР) покриттів у порівнянні з прототипом, що сприятиме покращенню якості покриттів завдяки зменшенню напружень в системі покриття - метал.

В лабораторних умовах виготовлено 7 складів запропонованої фрити, 2 склади фрити за межами та, для порівняння, фрити-прототипу, що наведені у таблиці 1.

Фриту виготовляли за традиційною технологією виготовлення емалевих фрит, до якої входить шихтування сировинних матеріалів та варка фрити у корундових тиглях при температурі 1250°C протягом 1 години. Помел здійснювали у шаровому млині до проходу крізь сито №008.

Покриття наносили шлікерним методом на зразки зі сталі 08кп товщиною 1мм з послідовним випалом в муфельній печі. На отриманих зразках в лабораторних умовах визначали міцність зчеплення покриття зі сталлю за методикою Новочеркаського політехнічного інституту. Для покриттів з запропонованої ґрунтової емалі вона становить 95 - 98%. Інтервал розтікання емалі визначали за стандартною методикою згідно ГОСТ 24405-80. Показники наведені у таблиці 2, з якої видно, що введення оксидів міді в кількості 3,0 - 4,0% та нікелю 1,5 - 2,0%, а також оксиду марганцю в кількості 2,0 - 4,0% забезпечує високу міцність зчеплення покриття зі сталлю, широкий інтервал розтікання - 60 - 66мм та значення теплового коефіцієнту лінійного розширення до 120,4 · 10⁻⁷град⁻¹ (табл 2).

Відхилення від замовлених меж компонентів фрити веде до зниження рівня міцності зчеплення зі сталлю до 60 - 64%, погіршення показників розтікання до 48мм та коефіцієнту термічного розширення (95,4 · 10⁻⁷град⁻¹).

Реалізація винаходу в промисловості дозволить отримувати якісне ґрунтове емалеве покриття без використання дефіцитної та багатокosztовної сировини при значному зниженні собівартості продукції, а також сприятиме покращенню екологічного стану машинобудівних підприємств завдяки реалізації накопичених гальванічних відходів.

Таблиця 1

Оксидний склад	Прототип	За межами	1	2	3	4	5	6	7	За межами
SiO ₂	57,9	37,0	40,5	40,5	41,0	42,0	41,5	41,5	41,0	47,0
B ₂ O ₃	13,4	20,0	15,0	15,5	14,0	16,2	15,0	15,8	16,0	10,0
Na ₂ O	12,4	23,0	19,0	20,0	19,5	18,0	20,0	19,4	19,0	15,0
Al ₂ O ₃	6,0	1,5	4,0	3,0	3,5	3,8	3,4	3,5	3,7	4,5
CaO	4,0	11,7	9,0	9,0	9,0	8,5	8,0	8,0	8,5	5,4
MnO ₂	-	2,0	3,5	3,3	4,0	3,0	3,7	2,8	2,9	4,3
CuO	0,05	2,0	3,5	3,7	3,2	3,6	3,3	3,5	3,5	4,6

5

52074

6

Продовження таблиці 1

Оксидний склад	Прототип	За межами	1	2	3	4	5	6	7	За межами
NiO	1,0	1,0	2,0	1,8	1,8	1,6	1,7	1,8	1,7	2,2
ZnO	0,05	0,3	0,7	1,0	1,0	0,8	0,6	1,0	1,0	1,5
Fe ₂ O ₃	0,1	1,5	2,8	2,2	3,0	2,5	2,3	2,7	2,7	4,0
	K ₂ O 2,0 TiO ₂ 3,0 Cr ₂ O ₃ 0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Таблиця 2

Властивості	Прототип	За межами	1	2	3	4	5	6	7	За межами
Тем-ра випалу, °С	870	780	820	820	820	820	820	820	820	850
Міцність зчеплення покриття з металом, %	95,0	60,0	95,0	96,0	96,0	96,0	97,0	97,0	98,0	84,0
Інтервал розтікання, мм	31,2	64,0	60,0	62,0	62,0	63,0	65,0	65,0	66,0	48,0
ТКЛР, α 10 ⁷ , град ⁻¹	83,0	120,4	111,6	117,5	118,0	115,6	111,9	112,5	112,9	95,4

Джерела інформації

1 Эмаль для стали, А, с, 833620 СССР, С 03 С 7/04 / Институт общей и неорганической химии АН БССР В С Каминская и др (СССР) - №2733874, Заявл 06 03 79, Оpubл 30 05 81, Бюл №17 - 4с
2 Грунтовая эмаль А с 920017 СССР, С 03 С 7/04/ Л К Ушакова и др (СССР) - №2933775, За-

явл 04 06 80, Оpubл 15 04 82, Бюл №14 - 12с
3 Кочетов Г М, Емельянов Б М, Кушка А Н Получение никельсодержащих отходов материалов для замены оксидов сцепления в грунтовых эмалях // Эко-технологии и ресурсосбережение 2001, - №2 - С 32 - 34

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул Сим'ї Хохлових, 15, м Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул Артема, 77, м Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71