



УКРАЇНА

(19) UA (11) 89029 (13) C2

(51) МПК (2009)

C03C 8/08 (2006.01)

C03C 8/22 (2006.01)

C03C 8/02 (2009.01)

C03C 8/04 (2009.01)

C23D 5/00

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

(54) КОМПЛЕКСНА ФРИТА ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ МАТОВОГО ЕМАЛЕВОГО ПОКРИТТЯ

1

(21) a200600854

(22) 31.01.2006

(24) 25.12.2009

(46) 25.12.2009, Бюл.№ 24, 2009 р.

(72) БРАГІНА ЛЮДМИЛА ЛАЗАРІВНА, САВОВА
ОКСАНА ВІКТОРІВНА, ХУДЯКОВ ВІТАЛІЙ ІВАНО-
ВИЧ, ШАЛІГІНА ОКСАНА ВОЛОДИМИРІВНА,
ВОРОНОВ ГЕНАДІЙ КОСТЯНТИНОВИЧ, ПОКРО-
ЄВА ЯНА ОЛЕКСАНДРІВНА(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(56) DE 4200237 A1 15.07.1993

PL 160100 B1 26.02.1993

UA 45069 A 15.03.2002

SU 1815250 A1 15.05.1993

SU 482408 A 30.08.1975

EP 0425927 A1 08.05.1991

(57) Комплексна фрита для одержання матового
емалевого покриття на маловуглецевій сталі, яка
містить силікатну фрити та фосфатну фрити, що
містить оксид титану, натрію, фосфору, алюмінію,
бору, калію, магнію та кальцію, яка **відрізняється**

2

тим, що фосфатна фрита додатково містить оксид
кремнію, літію, цинку, цирконію, міді та кремнеф-
тористий натрій при наступному співвідношенні
компонентів, мас. %:

SiO ₂	3-5
B ₂ O ₃	12-16
Al ₂ O ₃	22-23
Na ₂ O	11-14
K ₂ O	3-4
Li ₂ O	1,5
TiO ₂	6-9
ZnO	2,5
ZrO ₂	4,5-6
P ₂ O ₅	12-17
CaO	6-14
MgO	4-5
Na ₂ SiF ₆	3,5-4,08
Co ₂ O ₃ , NiO, MnO ₂ , CuO	4-4,5,

при співвідношенні стандартної покривної фрити
та фосфатної фрити 1:1 та при співвідношенні у
фосфатній фриті CaO/P₂O₅=0,875.

Запропонований винахід відноситься до скла-
дів склоемалей для захисту від корозії, надання
особливих експлуатаційних та декоративних влас-
тостей виробам з маловуглецевої сталі і може
бути використаний при виготовленні емалевого
посуду, зокрема зовнішньої поверхні пателень.

На сьогоднішній день у архітектурно-
будівельній індустрії все більш широке викорис-
тання при виготовленні металевих облицювань
тунелів, станцій метрополітену, залізничних, ав-
тобусних, а також виробничих приміщень, інтер'є-
ру та екстер'єру будівель набувають універсальні
захисно-декоративні покриття, серед яких особли-
ве місце займають матові склопокриття. У зв'язку з
цим існує нагальна потреба в надійних матеріалах
з високим рівнем естетико-декоративних характе-

ристич для металевих виробів, які включають та-
кож класні дошки та посуд. Відсутність промисло-
вого виробництва та розробок в даній галузі обу-
мовлює актуальність даної розробки. Створення
цих емалей та їх впровадження у виробництво
дозволить вирішити важливі завдання щодо ресур-
со- та енергозбереження, а також забезпечити
економію валютних коштів на імпорті посуду.

Однак, відомі матові склоемалеві покриття
мають ряд недоліків і не можуть бути використані
при виготовленні емалевого посуду.

Так, відоме матове покриття, яка може бути
використана для одержання матового емалевого
покриття на сталі [1] мас. %:

SiO ₂	34,1-46,9;
B ₂ O ₃	6-8;

(13) C2

(11) 89029

(19) UA

MgO	0,1-1,0;
K ₂ O	1,0-2,0;
Al ₂ O ₃	15,0-17,0;
TiO ₂	0,1-0,3;
CaO	11,5-13,5;
Na ₂ O	2,0-3,0;
Fe ₂ O ₃	0,9-2,1;
SnO ₂	3,0-4,0;
ZrO ₂	13,5-14,5

[2], але завдяки цьому складу вона має температурний коефіцієнт лінійного розширення, що не перевищує $65 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ і тому не може бути використане для одержання матового емалевого покриття на сталі.

Відоме також матове покриття, яке складається з комбінації фрит: звичайної силікатної фрити, яка використовується для покривного емалювання та додану до неї в кількості 20-60% фосфатну фриту:

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

[2]. Покриття з суміші згаданих фрит мають температуру наплавлення 780-800°C та ТКЛР $130 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹. Однак, вони мають недостатньо високу хімічну та абразивну стійкість і тому не можуть бути використані при виготовленні емалевого посуду, а тільки для облицювання деталей внутрішнього оздоблення приміщень.

Найбільш близькою за технічною сутністю є матове емалеве покриття, що одержують з суміші стандартної покривної фрити та фосфатної фрити [3]. Склад фосфатної фрити мол. %:

P ₂ O ₅	10-20;
Al ₂ O ₃	15-25;
B ₂ O ₃	5-25;
Na ₂ O+K ₂ O	17-35;
CaO+MgO	5-25;
TiO ₂	0-15;
Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MnO ₂ , NiO, CaO	0-3

[2]. В основу винаходу покладено завдання - розробити склад матового емалевого покриття з шовковою текстурою сіро-чорного кольору для захисту маловуглецевої сталі з температурою випалу не вище 820°C, яке може використовуватися при виготовленні сталюого емалевого посуду.

Для вирішення завдання було обрано спосіб заснований на розкльованні склорозплавів емалей за рахунок розділення фаз (ліквация), який реалізується шляхом змішування двох принципово різних фрит: фосфатної та силікатної, які вступають у взаємодію у розплавленому стані та відрізняються величинами коефіцієнту поверхневого натягу і в'язкості. Ступінь матовості покриттів залежить від пропорції фосфатної фрити, яка додається на млин.

Для досягнення матовості покриттів, яка забезпечується кристалізацією стекол заданого фазового складу, і реалізації високих експлуатаційних властивостей необхідною умовою є стехіометрич-

не співвідношення в стеклах CaO/P₂O₅, Σ RO (CaO, MgO, ZnO) та Σ RO₂ (TiO₂, ZrO₂) при кристалізації Ca₅F(PO₄)₃, Zr(P₂O₇). Провідну роль при одержанні матових склокристалічних покриттів з різним ступенем знепрозорення та блиску відіграє не тільки наявність кристалічної фази, але й кількість та розмір кристалів. На ці показники суттєво впливає термічна передісторія покриття, оскільки наявність кристалічної фази в дослідних стеклах після варіння полегшує умови росту.

В лабораторних умовах виготовлено 5 складів фосфатної 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 1250°C протягом 2 годин та витримці фрити при цій температурі на протязі 0,5 годин. Помел суміші фрит у співвідношенні фосфатної до силікатної фрит 50/50, 40/60, 30/70 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 випаленням ґрунтовим покриттям, висушували при температурі 80-120°C та випалювали в електричній печі при температурі 820°C протягом 3-3,5 хвилин.

На одержаних зразках покриттів в лабораторних умовах визначили блиск та хімічну стійкість покриттів за міждержавним ГОСТ 10798-93. Як видно з таблиці 2, запропоноване співвідношення компонентів у композиціях K7-K12 забезпечує необхідну схильність до кристалізації при CaO/P₂O₅ 0,35 та B₂O₃/Al₂O₃ 0,52 в композиціях K7-K9 і - CaO/P₂O₅ 0,5 та B₂O₃/Al₂O₃ 0,72 в композиціях K10-K12. Ступінь блиску цих покриттів є достатнім для одержання матового покриття і складає 28-33%. Їх хімічна стійкість відповідає класу "А" завдяки вмісту Li₂O та ZrO₂. Композиції K4-K6 завдяки співвідношенню CaO/P₂O₅ 0,875; B₂O₃/Al₂O₃ 0,52, також характеризуються необхідним ступенем блиску для одержання матового покриття, що складає 22-32%. Найменшому блиску (22%) та хімічній стійкості класу "А", відповідає композиція K4 на основі Ф2. Відхилення від замовлених меж компонентів в композиціях K1-K3 веде до зменшення кристалізаційної здатності емалей та посилення блиску 35-40% внаслідок того, що співвідношення CaO/P₂O₅ складає 0,3 та B₂O₃/Al₂O₃ - 1,13. Температура випалу композицій K13-K15 становить 830-840°C і незважаючи на те, що хімічна стійкість його належить до класу "А", це покриття не відповідає меті винаходу.

Для забезпечення однорідного сіро-чорного кольору у склад шихти вводили Σ NiO, CoO, MnO₂=4-4,5мол. % та 6-9мол. % чорного пігменту марки 1063 у шлікерну суспензію.

Одержане напівматове склокристалічне покриття на основі композиції K1 з шовкоподібною текстурою сіро-чорного кольору характеризується високими техніко-експлуатаційними характеристиками. Одержане покриття може бути рекомендоване для захисту побутового посуду, зокрема зов-

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

Джерела інформації:

1. Нефритованная матовая глазурь А.с. 1604806 СССР. / Л.А. Белостокая, М.И. Рыщенко, Г.В. Лисачук, В.А. Гончаров, В.Г. Галяновский (Харьковский политехнический институт); Заявл. 01.07.90; Опубл. 07.11.90. Бюл. №41. - 123с.

2. Vitreous enamelling A Guide to Modern Enamelling Practice. // K.A. Maskall. D. White. - Universiti of Leeds, UK s.27-29.

3. Заявка РФ 94014986С Россия C03C8/08, 8/22. Эмаль для матового покрытия деталей из листовой стали; Чигвинцев А.Г., Хаткевич В.И. (Россия); Научно-производственная фирма "Техко". Заявл. 22.04.94; Опубл. 10.06.96. - 3с.

Таблица 1

Оксидный состав	Фрита-наиближайший аналог	Фрита1 (за пределами)	Фрита 2	Фрита 3	Фрита 4	Фрита 5 (за пределами)
SiO ₂		3	5	3	3	5
B ₂ O ₃	5-25	17	12	12	16	12
Na ₂ O	17-35	17	11	14	11	11
K ₂ O		3	4	3	4	4
Li ₂ O		1,5		1,5	1,5	1,5
Al ₂ O ₃	15-25	15	23	23	22	22
TiO ₂		3		6	9	
ZnO			2,5			
ZrO ₂		6	4,5	6	6	6
P ₂ O ₅	10-20	20	16	17	12	10
CaO	5-25	6	14	6	6	20
MgO		4	4	4	5	5
Fe ₂ O ₃	0-3					
Cr ₂ O ₃						
Co ₂ O ₃		1	0,5	0,5	1	0,5
NiO		1	1,5		1,5	1
MnO ₂		1,5	2	2		2
CuO				2	2	
F вище 100		3,5	3,5	4,08	4,08	3,5

Таблица 2

№ композиції	найближчий аналог	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9	K10	K11	K12	K13	K14	K15
		(за межами)												(за межами)		
Склад композиції	Ф, С	Ф1, С	Ф1, С	Ф1, С	Ф2, С	Ф2, С	Ф2, С	Ф3, С	Ф3, С	Ф3, С	Ф4, С	Ф4, С	Ф4, С	Ф5, С	Ф5, С	Ф5, С
Співвідношення фрит мас.%	50	50	40	30	50	40	30	50	40	30	50	40	30	50	40	30
	50	50	60	70	50	60	70	50	60	70	50	60	70	50	60	70
Ступінь блиску %	22	35	37	40	22	27	32	28	32	36	25	30	33	24	29	33
Хімічна стійкість, клас	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Твип. °С	820	810	810	810	820	820	820	820	820	820	820	820	820	840	830	830