

вчення складів				
4	5	6	7	8
60	60	60	40	20
780	780	780	780	820
86	90	92	81	80
67	65,8	65	81	60
0,19	0,18	0,2	0,3	0,27
4,0	2,1	2,2	5,6	4,0
ВІТ	ВІТ.	ВІТ.	НВ ВІТ	НВ ВІТ

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВО

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

без проведення експертизи по суті
на підставі Постанови Верховної Ради України
№ 3769-ХІІ від 23.ХІІ. 1993 р.

Публікується
в редакції заявника

(54) ФРИТА ДЛЯ ТИТАНОВИХ ПОКРИТТІВ

(21) 97084194
(22) 21.01.98
(24) 06.10.98
(46) 25.12.98. Бюл. № 6
(47) 06.10.98
(72) Білий Яків Іванович, Пономарчук
Світлана Матвіївна, Науменко Світлана
Юрївна, Антипов Юрій Миколайович, Тер-
новська Людмила Антїпівна, Нагорний Іван
Григорович, Худяков Віталій Іванович, Ко-
сенко Олександр Іванович
(73) Український державний хіміко-техно-
логічний університет

(57) Фрита для титанових покриттів, яка
включає SiO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , MgO ,
 P_2O_5 , яка відрізняється тим, що вона
додатково вміщує K_2O при такому
співвідношенні компонентів, мас. %:

$(\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)$	56,3–64,0
$(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$	19,5–25,0
$(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$	14,6–18,0
P_2O_5	0,05–3,0
MgO	0,05–1,6,

при цьому
 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 1,91\text{--}2,56$
 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,57\text{--}13,1$
 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 0,93\text{--}8,1$

Винахід відноситься до складу безфто-
ристих легкоплавких силікатних емалей, які
пропонується використовувати як антико-
розійні захисні покриття при емалюванні
сталевих виробів господарчо-побутового
призначення.

Відомо ряд безфтористих титанових по-
криттів, призначених для захисту металів від
корозії.

Відомі склади [Авт. св. СРСР № 1595807,
кл. С 03 С 8/08, 1990, Бюл. № 8], мас. %:

SiO_2	35,8–37,5
TiO_2	16,0–17,7
B_2O_3	20,7–25,0
Al_2O_3	2,9–5,2
K_2O	1,6–1,8

P_2O_5 2,5–4,5
Відомі склади [Авт. св. СРСР № 1747412,
кл. С 03 С 8/08, 1992, Бюл. № 41], мас. %:

SiO_2	20,0–22,8
B_2O_3	18,5–19,4
P_2O_5	5,1–7,9
Na_2O	18,0–20,6
MgO	2,0–3,0
TiO_2	10,4–12,4
Al_2O_3	12,2–16,2
CaO	1,3–2,2
ZnO	2,4–3,0
Li_2O	1,5–2,5

Недоліками вищевказаних титанових
емалей є:

вужкий температурний інтервал

Коректор О.Кравцова

Підписне

(19) **УА (11) 24823 (13) А**

винаходу є титанова емаль [Авт. св. СРСР № 1799855, кл. С 03 С 8/08, Бюл. № 9, 1993] – прототип, яка включає SiO_2 , B_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , MgO , P_2O_5 при такому вмісті компонентів, мас. %:

SiO_2	33,7–34,55
TiO_2	13,15–15,5
Al_2O_3	10,75–14,3
MgO	1,03–2,03
P_2O_5	3,36–5,06
Na_2O	15,9–17,01
B_2O_3	16,5–17,01

при співвідношеннях:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 = 0,693-1,026$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3 = 0,631-0,856$$

Недоліками прототипу є:

вузький температурний інтервал стабільності білизни;

невідповідність вимогам по корозійній стійкості стекл і покриттів, а також по вилугуванню бору;

низькі показники оптичних і якісних характеристик покриттів.

Завданням винаходу є розробка складів фрит білих титанових емалей для нанесення на сталеві вироби господарчо-побутового призначення, які відповідають вимогам по корозійній стійкості і вилугуванню бору, а також по декоративним та якісним характеристикам продукції емальовиробництва.

Поставлене завдання вирішується тим, що відома фрита, яка включає SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , MgO , P_2O_5 , Na_2O , відповідно винаходу додатково містить K_2O , при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

$(\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)$	56,3–64,0
$(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$	19,5–25,0
$(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$	14,6–18,0
P_2O_5	0,05–3,0
MgO	0,05–1,6

при цьому

$$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 1,91-2,56$$

$$\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,57-13,1$$

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 0,93-8,1$$

Введення додатково у склад фрит лужного оксиду – K_2O значно поліпшує якість покриттів та його оптичні характеристики в широкому інтервалі температур, при цьому стабілізується відтінок й глянець поверхні.

В даному випадку використовується відомий й добре описаний Вейлем дволужний ефект. Однак у комплексі з установле-

В шихті для синтезу фрит використовують такі сировинні матеріали: пісок кварцовий, калієву і натрієву селітру, борну кислоту, буру кристалеву, технічний глинозем, оксид магнезії, діоксид титану, триполіфосфат натрію, які відповідають вимогам стандартів.

Варка емалей (на 300 г фрити) здійснювалась в лабораторних умовах в силтових печах при 1250°C тривалістю 50–60 хв. (до готовності), у промислових обертових печах (на 1500 кг шихти) при $1250-1280^\circ\text{C}$ тривалістю 2 год. – 2 год. 10 хв. Готовність визначали по нитці та коржикові. Грануляція розплавів виконувалась на воду. Конкретні хімічні склади емалей приведені в табл. 1. Властивості титанових фрит приведені в табл. 2.

Синтезовані фрити розмелювались мокрим способом по такій рецептурі, мас.ч.: фрита – 100, глина часів'ярська – 5, калій хлористий – 0,1, вода – 40.

Робочі параметри готового шлікера мають такі значення: об'ємна маса $1,60-1,7 \text{ г/см}^3$, покривна здатність $6,5-9,0 \text{ г/дм}^2$, тонкість помелу (за Лісенком) 5–8 мл/од.

Для встановлення інтервалу, а також оптимальної температури випалу дослідних титанових покриттів виготовлені шлікери наносились на попередньо затрунтовані сталеві зразки і випалювались при температурах $740, 760, 780, 800, 820^\circ\text{C}$ протягом 4 хв.

Оптичні характеристики покриттів визначались на компараторі кольору КЦ – 3.

Корозійна стійкість і вилугування бору визначались за Держстандартом 24295.8 і 24788–81 в лабораторіях цехів емальовосуду НТЗ, ЗМЗ, КМК на посудних виробках.

Властивості покриттів на основі фрит, які заявляються, приведені в табл. 3.

Як видно з експериментальних даних склади, які пропонуються, характеризуються такими показниками:

зниженою температурою варки фрит і випалу покриттів: $1250-1280^\circ\text{C}$ і $760-800^\circ\text{C}$ відповідно.

підвищеною хімічною стійкістю фрит ($0,065-0,18 \text{ см}^3/\text{г}$) і покриттів ($0,12-0,2 \text{ мг/см}^2$);

вилугування бору і термостійкість відповідно нормам;

високі показники коефіцієнтів дифузно-

ження енерговитрат при варінні фрит палі покриттів, підвищення продуктивності плавильних і випалювальних печей, зни-

Хімічний склад

Оксиди	Прототип (авт. св. 1799855)		
		1	2
SiO_2	34,55	40,3	40,8
B_2O_3	17,01	18,0	17,5
TiO_2	13,55	16,0	20,0
Al_2O_3	10,82	7,0	3,0
Na_2O	17,01	13,0	13,0
K_2O	–	1,6	1,6
P_2O_5	5,06	2,5	2,5
MgO	2,0	1,6	1,6
Сума	100,0	100,0	100,0

Властивості

Найменування властивостей	Один вимір		
		Прототип	1
Розтічність	мм	35	32,5
Температурний коефіцієнт лінійного розширення 10^{-7}	град	79,3	80,2
Температура початку розм'якшення	$^\circ\text{C}$	552	550
Температура варки	$^\circ\text{C}$	1300	1280
Тривалість варки	хв	60	60
Водостійкість	$\text{см}^3/\text{г}$	1,9	0,16



УКРАЇНА

(19) UA (11) 24823 (13) A

(51)6 C 03 C 8/02

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДбез проведення експертизи по суті
на підставі Постанови Верховної Ради України
№ 3769-XII від 23.XII. 1993 р.Публікується
в редакції заявника

(54) ФРИТА ДЛЯ ТИТАНОВИХ ПОКРИТТІВ

1

(21) 97084194
 (22) 21.01.98
 (24) 06.10.98
 (46) 25.12.98. Бюл. № 6
 (47) 06.10.98
 (72) Білий Яків Іванович, Пономарчук
 Світлана Матвіївна, Науменко Світлана
 Юрївна, Антипов Юрій Миколайович, Тер-
 новська Людмила Антіпівна, Нагорний Іван
 Григорович, Худяков Віталій Іванович, Ко-
 сенко Олександр Іванович
 (73) Український державний хіміко-техно-
 логічний університет

2

(57) Фрита для титанових покриттів, яка
 включає SiO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , MgO ,
 P_2O_5 , яка відрізняється тим, що вона
 додатково вміщує K_2O при такому
 співвідношенні компонентів, мас. %:

$(\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)$	56,3–64,0
$(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$	19,5–25,0
$(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$	14,6–18,0
P_2O_5	0,05–3,0
MgO	0,05–1,6,

при цьому
 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 1,91\text{--}2,56$
 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,57\text{--}13,1$
 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 0,93\text{--}8,1$

Винахід відноситься до складу безфто-
 ристих легкоплавких силікатних емалей, які
 пропонується використовувати як антико-
 розійні захисні покриття при емалюванні
 сталевих виробів господарчо-побутового
 призначення.

Відомо ряд безфтористих титанових по-
 криттів, призначених для захисту металів від
 корозії.

Відомі склади [Авт. св. СРСР № 1595807,
 кл. С 03 С 8/08, 1990, Бюл. № 8], мас. %:

SiO_2	35,8–37,5
TiO_2	16,0–17,7
B_2O_3	20,7–25,0
Al_2O_3	2,9–5,2
K_2O	1,6–1,8
Na_2O	12,4–14,6
MgO	1,2–1,6

P_2O_5 2,5–4,5
 Відомі склади [Авт. св. СРСР № 1747412,
 кл. С 03 С 8/08, 1992, Бюл. № 41], мас. %:

SiO_2	20,0–22,8
B_2O_3	18,5–19,4
P_2O_5	5,1–7,9
Na_2O	18,0–20,6
MgO	2,0–3,0
TiO_2	10,4–12,4
Al_2O_3	12,2–16,2
CaO	1,3–2,2
ZnO	2,4–3,0
Li_2O	1,5–2,5

Недоліками вищевказаних титанових
 емалей є:

вузький температурний інтервал
 стабільності білизни;
 знижена хімічна стійкість;

(19) UA (11) 24823 (13) A

невідповідність нормі вилугування бору.

Найбільш близькою за технічною суттю та здобутим результатом до представленого винаходу є титанова емаль [Авт. св. СРСР № 1799855, кл. С 03 С 8/08, Бюл. № 9, 1993] – прототип, яка включає SiO_2 , B_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , MgO , P_2O_5 при такому вмісті компонентів, мас. %:

SiO_2	33,7–34,55
TiO_2	13,15–15,5
Al_2O_3	10,75–14,3
MgO	1,03–2,03
P_2O_5	3,36–5,06
Na_2O	15,9–17,01
B_2O_3	16,5–17,01

при співвідношеннях:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 = 0,693–1,026$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3 = 0,631–0,856$$

Недоліками прототипу є:

вузький температурний інтервал стабільності білизни;

невідповідність вимогам по корозійній стійкості стекел і покриттів, а також по вилугуванню бору;

низькі показники оптичних і якісних характеристик покриттів.

Завданням винаходу є розробка складів фрит білих титанових емалей для нанесення на сталеві вироби господарчо-побутового призначення, які відповідають вимогам по корозійній стійкості і вилугуванню бору, а також по декоративним та якісним характеристикам продукції емальвиробництва.

Поставлене завдання вирішується тим, що відома фрита, яка включає SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , MgO , P_2O_5 , Na_2O , відповідно винаходу додатково містить K_2O , при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

$(\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)$	56,3–64,0
$(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$	19,5–25,0
$(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$	14,6–18,0
P_2O_5	0,05–3,0
MgO	0,05–1,6

при цьому

$$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 1,91–2,56$$

$$\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,57–13,1$$

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 0,93–8,1$$

Введення додатково у склад фрит лужного оксиду – K_2O значно поліпшує якість покриттів та його оптичні характеристики в широкому інтервалі температур, при цьому стабілізується відтінок й глянець поверхні.

В даному випадку використовується відомий й добре описаний Вейлем дволужний ефект. Однак у комплексі з установленим співвідношенням компонентів в хімічному складі емалей вказаний ефект дозволив досягнути більш широкого впливу на фізико-хімічні властивості представлених

склопокриттів і одержати фрити і покриття з підвищеною корозійною стійкістю та зменшеним вилугуванням бору.

В шихті для синтезу фрит використовують такі сировинні матеріали: пісок кварцовий, калієву і натрієву селітру, борну кислоту, буру кристалеву, технічний глинозем, оксид магнію, діоксид титану, триполіфосфат натрію, які відповідають вимогам стандартів.

Варка емалей (на 300 г фрити) здійснювалась в лабораторних умовах в силітових печах при 1250°C тривалістю 50–60 хв. (до готовності), у промислових обертових печах (на 1500 кг шихти) при $1250–1280^\circ\text{C}$ тривалістю 2 год. – 2 год. 10 хв. Готовність визначали по нитці та коржікові. Грануляція розплавів виконувалась на воду. Конкретні хімічні складі емалей приведені в табл. 1. Властивості титанових фрит приведені в табл. 2.

Синтезовані фрити розмелювались мокрим способом по такій рецептурі, мас.ч.: фрита – 100, глина часів'ярська – 5, калій хлористий – 0,1, вода – 40.

Робочі параметри готового шлікера мають такі значення: об'ємна маса $1,60–1,7 \text{ г/см}^3$, покривна здатність $6,5–9,0 \text{ г/дм}^2$, тонкість помелу (за Лісенком) 5–8 мл/од.

Для встановлення інтервалу, а також оптимальної температури випалу дослідних титанових покриттів виготовлені шлікери наносились на попередньо заґрунтовані сталеві зразки і випалювались при температурах $740, 760, 780, 800, 820^\circ\text{C}$ протягом 4 хв.

Оптичні характеристики покриттів визначались на компараторі кольору КЦ – 3.

Корозійна стійкість і вилугування бору визначались за Держстандартом 24295.8 і 24788–81 в лабораторіях цехів емальпосуду НТЗ, ЗМЗ, КМК на посудних виробках.

Властивості покриттів на основі фрит, які заявляються, приведені в табл. 3.

Як видно з експериментальних даних складі, які пропонуються, характеризуються такими показниками:

зниженою температурою варки фрит і випалу покриттів: $1250–1280^\circ\text{C}$ і $760–800^\circ\text{C}$ відповідно;

підвищеною хімічною стійкістю фрит ($0,065–0,18 \text{ см}^3/\text{г}$) і покриттів ($0,12–0,2 \text{ мг/см}^2$);

вилугування бору і термостійкість відповідають нормам;

високі показники коефіцієнтів дифузного ($82–90,8\%$) і дзеркального ($63–67\%$) відбиття.

Таким чином, запропоновані безфтористі титанові фрити і покриття на їх основі

перевершують прототип по багатьом показникам.

Використання винаходу забезпечує зниження енерговитрат при варінні фрит і випалі покриттів, підвищення продуктивності 5 плавильних і випалювальних печей, знижен-

ня браку виробів, одночасно дозволить поліпшити якість і естетичний вигляд виробів.

Розроблені безфтористі титанові склопокриття впроваджуються на Україні у виробництві сталевих емальованого посуду.

Таблиця 1

Хімічний склад дослідних емалей на 100 мас.ч

Оксиди	Прототип (авт. св. 1799855)	Номери емалей							
		1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	34,55	40,3	40,8	40,0	41,0	46,0	46,0	36,0	47,0
B ₂ O ₃	17,01	18,0	17,5	16,9	16,9	19,0	19,0	20,0	16,0
TiO ₂	13,55	16,0	20,0	19,5	21,45	16,0	18,0	21,92	15,0
Al ₂ O ₃	10,82	7,0	3,0	3,0	2,55	1,5	1,5	7,5	1,0
Na ₂ O	17,01	13,0	13,0	13,0	12,0	7,45	7,45	14,0	6,0
K ₂ O	-	1,6	1,6	3,0	6,0	7,5	8,0	0,5	9,0
P ₂ O ₅	5,06	2,5	2,5	3,0	0,05	0,05	0,05	0,04	4,0
MgO	2,0	1,6	1,6	1,6	0,05	0,5	0,05	0,04	2,0
Сума	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Таблиця 2

Властивості розроблених титанових фрит

Найменування властивостей	Один. вимір.	Номери емалей								
		Прототип	1	2	3	4	5	6	7	8
Розтічність	мм	35	32,5	30,7	35	36	28	30	38	25
Температурний коефіцієнт лінійного розширення 10 ⁷	град ¹	79,3	80,2	79,5	79,2	80,4	78,4	79,0	73,4	76
Температура початку розширення	°C	552	550	549	550	551	553	552	545	520
Температура варки	°C	1300	1280	1250	1250	1250	1280	1280	1250	1300
Тривалість варки	хв.	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Водостійкість	см ³ /г	1,9	0,16	0,07	0,07	0,07	0,19	0,18	1,05	0,2

Властивості покриттів

Найменування властивостей	Один. вимір	Позначення складів								
		прот.	1	2	3	4	5	6	7	8
Інтервал стабільності кольору	°C	50	60	60	80	60	60	60	40	20
Оптимальна температура випалу	°C	780	760	760	760	780	780	780	780	820
Коефіцієнт дифузійного відбиття	%	83	85	83	86	86	90	92	81	80
Коефіцієнт дзеркального відбиття	%	60	63	63	67	67	66,8	65	61	60
Корозійна стійкість	мг/см ²	0,45	0,17	0,16	0,12	0,19	0,16	0,2	0,3	0,27
Вилугування бору	мг/л	6,5	4,5	4,0	3,1	4,0	2,1	2,2	5,6	4,0
Термостійкість		не вит.	вит.	вит.	вит.	вит.	вит.	вит.	не вит.	не вит.

Упорядник

Техред М.Келемеш

Коректор О.Кравцова

Замовлення 4611

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101