

Винахід відноситься до складу безфтористих легкоплавких силкатних емалей, які пропонується використовувати як антикорозійні захисні покриття при емалюванні сталевих виробів господарчо-побутового призначення.

Відомо ряд безфтористих титанових покриттів, призначених для захисту металів від корозії.

Відомі склади (Авт. св. СРСР №1595807, кл. C03C8/08, 1990, Бюл. №8), мас. %:

SiO <sub>2</sub>	35,8 - 37,5
TiO <sub>2</sub>	16,0 - 17,7
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,7 - 25,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9 - 5,2
K <sub>2</sub> O	1,6 - 1,8
Na <sub>2</sub> O	12,4 - 14,6
MgO	1,2 - 1,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,5 - 4,5

Відомі склади (Авт. св. СРСР №1747412, кл. C03C8/08, 1992, Бюл. №41), мас. %:

SiO <sub>2</sub>	20,0 - 22,8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,5 - 19,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,1 - 7,9
Na <sub>2</sub> O	18,0 - 20,6
MgO	2,0 - 3,0
TiO <sub>2</sub>	10,4 - 12,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,2 - 16,2
CaO	1,3 - 2,2
ZnO	2,4 - 3,0
Li <sub>2</sub> O	1,5 - 2,5

Недоліками вищевказаних титанових емалей є:

вузький температурний інтервал стабільності білизни;

знижена хімічна стійкість;

невідповідність норми вилугування бору.

Найбільш близькою за технічною суттю та здобутим результатом до представленого винаходу є титанова емаль (Авт. св. СРСР №1799855, кл. C03C8/08, Бюл. №9, 1993) - прототип, яка включає SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при такому вмісті компонентів, мас. %:

SiO <sub>2</sub>	33,7 - 34,55
TiO <sub>2</sub>	13,15 - 15,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,75 - 14,3
MgO	1,03 - 2,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,36 - 5,06
NNa <sub>2</sub> O	15,9 - 17,01
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,5 - 17,01

при співвідношеннях:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> = 0,693 - 1,026

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 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 емальвиробництва.

Поставлене завдання вирішується тим, що відома фрита, яка включає SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O, відповідно винаходу додатково містить K<sub>2</sub>O, при наступному співвідношенні

компонентів, мас. %:

(SiO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> )	56,3 - 64,0
(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	19,5 - 25,0
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	14,6 - 18,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05 - 3,0
MgO	0,05 - 1,6,

при цьому

SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> = 1,91 - 2,56

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,57 - 13,1

Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O = 0,93 - 8,1

Введення додатково у склад фрит лужного оксиду - K<sub>2</sub>O 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 Вейлс 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 300г фрити) здійснювалась в лабораторних умовах в силітових печах при 1250°C тривалістю 50 - 60хв. (до готовності), у промислових обертючих печах (на 1500кг шихти) при 1250 - 1280°C тривалістю 2год. - 2год. 10хв. 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 - 1,7г/см<sup>3</sup>, покривна здатність 6,5 - 9,0г/дм<sup>2</sup>, тонкість помелу (за Лісенком) 5 - 8мл/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°C протягом 4хв.

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 склади, які пропонуються, характеризуються такими показниками:

зниженою температурою варки фрит і випалу покриттів: 1250 - 1280°C і 760 - 800°C відповідно;

підвищеною хімічною стійкістю фрит (0,065 - 0,18см<sup>3</sup>/г) і покриттів (0,12 - 0,2мг/см<sup>2</sup>);

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 плавильних і випалювальних печей, зниження браку виробів, одночасно дозволить поліпшити якість і естетичний вигляд виробів.

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

Властивості покриттів

Найменування вла- стивостей	Один. вимір.	Позначення с				
		прот.	1	2	3	4
Інтервал стабільності кольору	°C	50	60	60	80	60
Оптимальна темпера- тура випалу	°C	780	760	760	760	780
Коефіцієнт дифузно- го відбиття	%	83	85	83	86	86
Коефіцієнт дзеркаль- ного відбиття	%	60	63	63	67	67
Корозійна стійкість	мг/см <sup>2</sup>	0,45	0,17	0,16	0,12	0,19
Вилугування бору	мг/л	6,5	4,5	4,0	3,1	4,0
Термостійкість		не вит.	вит.	вит.	вит.	вит.

Хімічний склад дослідних ема

Оксиди	Прототип (авт.св. 1799855)	Номери емалей							
		1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	34,55	40,3	40,8	40,0	41,0	46,0	46,0	36,0	47,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,01	18,0	17,5	16,9	16,9	19,0	19,0	20,0	16,0
TiO <sub>2</sub>	13,55	16,0	20,0	19,5	21,45	18,0	18,0	21,92	15,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,82	7,0	3,0	3,0	2,55	1,5	1,5	7,5	1,0
Na <sub>2</sub> O	17,01	13,0	13,0	13,0	12,0	7,45	7,45	14,0	6,0
K <sub>2</sub> O	-	1,6	1,6	3,0	6,0	7,5	8,0	0,5	9,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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 властиво- стей	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 коєфі- цієнт лінійного розши- рення 10 <sup>7</sup>	град <sup>-1</sup>	79,3	80,2	79,5	79,2	80,4	78,4	79,0	73,4	76
Температура початку розм'якшення	°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 <sup>3</sup> /г	1,9	0,16	0,07	0,07	0,07	0,19	0,18	1,05	0,2