

Винахід відноситься до складів силікатного ґрунтового покриття зі зниженою температурою випалювання для сталі, яке може бути використане для емалювання сталевих виробів господарчо-побутового призначення.

Відоме ґрундове покриття, що містить у своєму складі декілька фрит і призначене як проміжний шар для захисту металу від корозії при емалюванні сталевих посудних виробів (Авт. св. СРСР №1407921, кл. С03С8/22, Бюл. №25, 1988). Це маса для одержання ґрунтового покриття, що включає 4 фрити різної плавкості, в складі яких компоненти містяться в таких межах, мас. %:

Для легкоплавкого ґрунту 1:

| | |
|--------------------------------|-------------|
| SiO ₂ | 40,0 - 43,0 |
| TiO ₂ | 3,0 - 5,0 |
| Al ₂ O ₃ | 2,5 - 5,0 |
| B ₂ O ₃ | 21,7 - 26,0 |
| Na ₂ O | 15,0 - 18,0 |
| K ₂ O | 3,0 - 4,0 |
| CaO | 4,5 - 6,0 |
| Co ₂ O ₃ | 0,5 - 0,8 |
| Ni ₂ O ₃ | 0,1 - 0,5 |
| MnO ₂ | 0,5 - 1,0 |

Для легкоплавкого ґрунту 2:

| | |
|--------------------------------|-------------|
| SiO ₂ | 45,0 - 49,0 |
| TiO ₂ | 0,5 - 3,0 |
| Al ₂ O ₃ | 2,5 - 3,0 |
| B ₂ O ₃ | 21,0 - 23,0 |
| Na ₂ O | 13,0 - 20,0 |
| K ₂ O | 0,1 - 2,1 |
| CaO | 3,0 - 5,4 |
| Co ₂ O ₃ | 0,1 - 0,6 |
| Ni ₂ O ₃ | 0,1 - 0,5 |
| MnO ₂ | 1,4 - 2,0 |

Для ґрунту середньої плавкості:

| | |
|--------------------------------|-------------|
| SiO ₂ | 44,0 - 50,0 |
| TiO ₂ | 2,0 - 3,0 |
| Al ₂ O ₃ | 0,4 - 3,0 |
| B ₂ O ₃ | 0,4 - 3,0 |
| Na ₂ O | 13,9 - 16,0 |
| K ₂ O | 2,0 - 3,0 |
| CaO | 5,0 - 11,0 |
| Co ₂ O ₃ | 0,4 - 0,8 |
| Ni ₂ O ₃ | 0,1 - 0,5 |
| MnO ₂ | 1,0 - 1,5 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,1 - 0,5 |

Для тугоплавкого ґрунту:

| | |
|--------------------------------|-------------|
| SiO ₂ | 47,5 - 54,0 |
| TiO ₂ | 3,0 - 5,0 |
| Al ₂ O ₃ | 3,0 - 5,0 |
| B ₂ O ₃ | 16,4 - 19,0 |
| Na ₂ O | 11,0 - 14,5 |
| K ₂ O | 1,5 - 5,0 |
| CaO | 3,5 - 7,0 |
| Co ₂ O ₃ | 0,8 - 0,9 |
| Ni ₂ O ₃ | 0,5 - 0,6 |
| MnO ₂ | 0,8 - 1,5 |

Недоліками ґрунтового покриття, яке одержане із вищезазначеної маси, є висока температура випалювання та низька міцність зчеплення на удар.

Відома ґрунтова емаль (Авт. св. СРСР №1749194, кл. С03С8/02, Бюл. №27, 1990) такого хімічного складу, мас. %:

| | |
|--------------------------------|-------------|
| SiO ₂ | 35,3 - 39,1 |
| Al ₂ O ₃ | 1,8 - 2,4 |
| B ₂ O ₃ | 20,8 - 23,4 |
| Na ₂ O | 22,8 - 25,5 |
| CoO | 0,4 - 0,5 |

| | |
|------------------|-----------|
| NiO | 1,2 - 1,3 |
| MnO ₂ | 2,5 - 2,8 |
| ZrO ₂ | 4,2 - 6,5 |

Недоліками покриття, одержаного на основі цієї емалі, є низька ударна міцність та висока вартість внаслідок значного вмісту дорожчого і дефіцитного компоненту - оксиду цирконію.

Найбільш близькими за технічною суттю та винаходом, який досягнуто, є шлікер для ґрунтового покриття (Авт. св. СРСР №1701664, кл. С03С8/16, Бюл. №48, 1991) - прототип.

При емалюванні сталевих посуду зазначений шлікер служить для одержання ґрунтового покриття із суміші трьох фрит з добавками кварцового піску, часів'яської глини, бури, нітрату натрію, а також сульфату кальцію або магнію. Хімічні склади фрит прототипу наведені в табл.1.

Недоліками прототипу є висока температура випалювання покриття, низька термостійкість, а також великі енерговитрати на варіння складових фрит.

Основою винаходу є одержання ґрунтового покриття для сталевих емальованих посуду з низькою температурою випалювання та малими витратами енергії на варіння фрит.

Завдання винаходу має на меті також підвищення термостійкості захисного скло-емалевого покриття.

Поставлене завдання вирішується таким чином, що відоме ґрундове покриття, яке вміщує фрити, кварцовий пісок, вогнетривку глину та електроліти, відрізняється тим, що згідно з винаходом воно вміщує дві фрити такого хімічного складу, мас. %:

Тугоплавка

| | |
|--------------------------------|-------------|
| SiO ₂ | 39,5 - 42,5 |
| Al ₂ O ₃ | 0,5 - 3,5 |
| CaO | 2,0 - 4,0 |
| P ₂ O ₅ | 0,5 - 4,0 |
| TiO ₂ | 1,5 - 4,5 |
| Co ₂ O ₃ | 0,8 - 1,5 |
| Ni ₂ O ₃ | 0,5 - 2,0 |

(B₂O₃ + Na₂O + K₂O + Fe₂O₃ + MnO₂) = 43,5 - 50,5

причому B₂O₃/Na₂O + K₂O = 0,75 - 1,1, Fe₂O₃/MnO₂ = 0,75 - 1,0;

Легкоплавка

| | |
|--------------------------------|-------------|
| SiO ₂ | 30,0 - 35,0 |
| Al ₂ O ₃ | 1,0 - 3,3 |
| TiO ₂ | 1,5 - 3,0 |
| CaO | 1,5 - 4,5 |
| Co ₂ O ₃ | 0,7 - 1,5 |
| Ni ₂ O ₃ | 0,5 - 2,0 |

(B₂O₃ + Na₂O + Fe₂O₃ + MnO₂) = 55,7 - 59,2,

причому B₂O₃/Na₂O = 0,75 - 1,1, Fe₂O₃/MnO₂ = 0,66 - 1,05.

Встановлене співвідношення оксидів в хімічних складах фрит об'єкту, що заявляється, дозволяє знизити температуру, а також тривалість їх варіння, забезпечити необхідну міцність зчеплення композиційного ґрунтового покриття зі сталлю та його високу термостійкість при умові зниження температури випалу покриття.

Відомо, що зниження температури випалу ґрунтової емалі приводить до послаблення реакційної взаємодії на границі розділу фаз "метал - емаль"; наслідком цього є зниження міцності їх зчеплення, зменшення термостійкості покриття.

Присутність в обох емалях, що заявляються,

оксидів заліза (Fe_2O_3 та марганцю (MnO_2), а також встановлені оптимальні для складів, що заявляються, співвідношення $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2$ сприяють максимальному виявленню властивостей цих оксидів як активаторів зчеплення. Одночасно ці оксиди є плавнями і забезпечують скорочення тривалості варки фрит та зниження температури випалу композиційного покриття на їх основі.

Збільшення вмісту оксиду бору, в порівнянні з прототипом, у фритах об'єкту, що заявляється, приводить не тільки до підвищення плавкості ґрунтових емалей, а й до покращення змочуючої здатності розплавів, що, в свою чергу, має позитивний вплив на посилення адгезії ґрунтового покриття до сталі, отже сприяє збільшенню його термостійкості.

Зміна хімічних складів ґрунтових фрит, що входять в покриття, яке заявляється, у порівнянні з фритами прототипу забезпечує збільшення температурного коефіцієнту лінійного розширення ґрунтового шару, що приводить до зближення його величини з ТКЛР сталі підкладинки і, як наслідок, сприяє підвищенню термостійкості покриття.

Таким чином, використання маси, що заявляється для ґрунтового покриття, дозволяє знизити температуру його наплавлення при збереженні достатньо високої міцності зчеплення ґрунту зі сталлю та підвищує термостійкість покриття і одночасно знижуються енерговитрати на варіння складаючих масу фрит внаслідок зниження температур їх варки і (або) скорочення її тривалості.

Хімічні склади конкретних фрит маси, що заявляється, відповідно з прототипом наведені в табл.2, а їх властивості - в табл.3.

При синтезі емалевих фрит в шихті використовували такі матеріали: кварцовий пісок, буру кристалічну, глинозем технічний, селітру калієву та натрієву, соду кальциновану, діоксид титану, тринатрій фосфат, марганцеву руду, залізну окалину, крейду, кварцпольовошпатову сировину, оксиди нікелю та кобальту.

Варку емалей проводили в лабораторних печах з карбідкремнієвими нагрівачами в шамотних тиглях при температурах 1160 - 1200°C. Готовність розплаву визначали по нитці та коржікові, відлитому з розплаву, грануляцію проводили у воді.

Розмоли ґрунтових емалей здійснювали за розкладками табл.4 до тонкості помелу 18 - 20од. по методу Лісенко. Шлікери емалей з параметрами: об'ємна маса 1,69 - 1,75г/см³, консистенція 5 - 9г/дм² наносили на попередньо підготовлені загальноприйнятим способом сталі зразки і випалювали в електричній печі в температурному інтервалі 740 - 890°C.

Фізико-хімічні і технологічні властивості фрит та покриттів визначали відповідно до стандартів (Держстандарт 24405 - 80, ДСТУ 3276 - 95). Одержані дані представлені в табл.3 і 5.

Як видно з експериментальних даних (табл.3), тривалість варіння фрит складових композицій маси, що заявляється, більше ніж на 20хв. менше відповідно за призначенням складових фрит прототипу і при цьому зниження температури складає більше 50°C.

ґрундове покриття, що пропонується, характеризується високою термостійкістю (420 -

430°C), зниженою оптимальною температурою випалу (800 - 820°C) при забезпеченні достатньо високої міцності зчеплення (1,3 - 1,4Дж) та широкого інтервалу випалу (180 - 200°C) (табл.5).

Впровадження у виробництво сталюого емальованого посуду ґрунтів зі зниженою температурою випалювання дозволить знизити енерговитрати на варіння та випалювання емалей, знизити кількість браку по жолобленню виробів, що емалюються, а також підвищити такий експлуатаційний параметр як термостійкість.

| Оксиди | Фрита № 1 | Фрита № 2 |
|-------------------------|-----------|-----------|
| SiO_2 | 38,0-39,8 | 35,5-43,0 |
| B_2O_3 | 14,5-17,5 | 17,0-20,4 |
| Al_2O_3 | | 3,0-4,0 |
| Na_2O | 24,5-27,5 | 20,0-24,0 |
| K_2O | - | 0,5-2,5 |
| Fe_2O_3 | 4,0-7,0 | 4,5-9,0 |
| MnO_2 | - | - |
| Co_2O_3 | 0,3-0,8 | - |
| Ni_2O_3 | 0,2-0,5 | 0,6-0,8 |
| TiO_2 | 4,5-8,5 | 0,8-2,8 |
| CaO | - | 1,5-2,7 |
| MgO | - | 0,4-1,6 |
| P_2O_5 | 5,0-9,0 | 0,5-2,5 |

Хімічні склади розроблених

Рецептура розмолу, мас.ч.

| Оксиди | Прототип (авт.св. 1701664) | | | Легкоплавкі | | | |
|--------------------------------|-------------------------------|------|------|-------------|------|------|------|
| | | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| SiO ₂ | 39,0 | 41,0 | 50,0 | 35,0 | 32,0 | 30,0 | 38,0 |
| B ₂ O ₃ | 15,0 | 20,0 | 15,0 | 27,0 | 21,0 | 22,5 | 19,3 |
| Al ₂ O ₃ | - | 4,0 | 5,0 | 1,0 | 2,0 | 3,3 | 3,8 |
| Na ₂ O | 25,0 | 22,0 | 15,0 | 27,2 | 29,0 | 21,0 | 18,0 |
| K ₂ O | - | 2,5 | 3,0 | - | - | - | - |
| Fe ₂ O ₃ | 5,0 | 5,0 | 4,9 | 2,0 | 4,2 | 6,2 | 7,2 |
| MnO ₂ | - | - | 1,0 | 3,0 | 4,2 | 6,0 | 8,5 |
| Co ₂ O ₃ | 0,5 | - | 0,3 | 1,3 | 0,7 | 1,5 | 1,6 |
| Ni ₂ O ₃ | 0,5 | 0,8 | 0,7 | 0,5 | 1,1 | 2,0 | 0,4 |
| TiO ₂ | 6,0 | 1,2 | 1,0 | 1,5 | 2,6 | 3,0 | 1,2 |
| CaO | - | 2,0 | 2,0 | 1,5 | 3,2 | 4,5 | 6,0 |
| MgO | - | 1,0 | 1,0 | - | - | - | - |
| P ₂ O ₅ | 9,0 | 0,5 | 2,0 | - | - | - | - |
| Сума | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

| Компоненти | Прототип (авт.св. 1701664) | Склади, що | | | |
|-------------------------------|----------------------------------|------------|-----|-----|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Прототип | | | | | |
| Фрита 1 (легкоплавка) | 5 | - | - | - | - |
| Фрита 2 (сер. плавкості) | 50 | - | - | - | - |
| Фрита 3 (тугоплавка) | 45 | - | - | - | - |
| Склади, що заявляються | | | | | |
| Легкоплавка фрита (склад № 3) | - | 40 | 30 | 20 | - |
| Тугоплавка фрита (склад № 8) | - | 60 | 70 | 80 | - |
| Пісок кварц. | 25 | 25 | 20 | 15 | - |
| Глина часів яр. | 7 | 6 | 7 | 8 | - |
| Сульфат кальцію | 0,3 | - | - | - | - |
| Електроліти | 0,4 | 1,5 | 0,6 | 0,3 | - |

Властивості розроблених ґрунтових покриттів

Властивості розроблених ґру

| Найменування властивостей | Прототип (авт. св. 1701664) | | | Легкоплавкі | | |
|---|--------------------------------|-------|------|-------------|------|------|
| | | | | 1 | 2 | 3 |
| | 1* | 2* | 3* | 1 | 2 | 3 |
| Розтічність, мм | 54 | 40 | 21 | 65 | 75 | 70 |
| Оптимальна температура випалу, °C | 850 | 880 | 900 | 780 | 760 | 780 |
| Міцність зчеплення на удар, Дж | 1,3 | 1,4 | 1,2 | 1,4 | 1,4 | 1,3 |
| Температура варки, °C | 1250 | 1300 | 1300 | 1180 | 1160 | 1160 |
| Тривалість варки, хв | 120 | 120 | 120 | 65 | 60 | 60 |
| Термічний коефіцієнт лінійного розширення $\alpha \cdot 10^7, 1/^\circ\text{C}$ | 105 | 101,5 | 98,5 | 118 | 118 | 119 |
| Якість покриття (наявність дефектів) | 6/д** | 6/д | 6/д | 6/д | 6/д | 6/д |

| Властивості | Прототип (авт.св. 1701664) | Склади, що | | | |
|--------------------------------------|----------------------------------|------------|---------|---------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Інтервал випалу, °C | 180 | 190 | 200 | 190 | - |
| Оптимальна температура випалу, °C | 840 | 800 | 800-820 | 800-820 | 800 |
| Термостійкість, °C | 380 | 420 | 430 | 420 | 380 |
| Міцність на удар, Дж | 1,3 | 1,4 | 1,5 | 1,4 | 1,3 |
| Якість покриття (наявність дефектів) | задов. | задов. | задов. | задов. | нез. |

| | | | | | | |
|------|--------|------|------|-------|-------|-------|
| 800 | 750 | 840 | 820 | 840 | 820 | 860 |
| 1,0 | 0,8 | 1,3 | 1,4 | 1,4 | 0,9 | 1,1 |
| 1180 | 1160 | 1200 | 1200 | 1200 | 1180 | 1200 |
| 70 | 58 | 80 | 75 | 85 | 75 | 95 |
| 111 | 121,5 | 102 | 107 | 104,5 | 113,5 | 104 |
| 6/д | пузирі | 6/д | 6/д | 6/д | 6/д | уколи |

*1 - легкоплавка; 2 - середньої плавкості; 3 - тугоплавка.

**6/д - без дефектів