



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 46862

(13) C2

(51) 6 C03C8/00,8/02

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

(54) СКЛОЕМАЛЬ ДЛЯ БЕЗГРУНТОВОГО ПОКРИТТЯ

1

2

(21) 99031594

(22) 23 03 1999

(24) 17 06 2002

(46) 17 06 2002, Бюл. № 6, 2002 р.

(72) Козлова Алла Петрівна, Губа Микола Іванович, Дробот Ігор Олександрович, Борисенко Семен Іванович, Підлужний Валерій Миколайович, Перуманін Юрій Петрович, Дудник Валерій Володимирович

(73) Товариство з обмеженою відповідальністю науково-виробниче підприємство "Емальтехпром"

(56) RU 2116271, 27 07 1998

RU 2081070, 10 07 1997

RU 2036174, 27 05 1995

EP 0049041, 07 04 1982

US 4361654, 30 11 1982

(57) Скломаль для безгрунтового покриття, що містить у собі  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , яка відрізняється тим, що вона додатково містить  $\text{SrO}$   $\text{Ni}_2\text{O}_3$  і, крім того, принаймні, один оксид з групи оксидів  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  при такому співвідношенні компонентів, мас %  $\text{SiO}_2$  56,1-61,5,  $\text{ZrO}_2$  0,01-5,0,  $\text{TiO}_2$  0,5-5,0,  $\text{B}_2\text{O}_3$  7,0-11,5,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,01-5,0,  $\text{Na}_2\text{O}$  9,5-14,7,  $\text{K}_2\text{O}$  1,5-5,5,  $\text{CaO}$  0,5-5,5,  $\text{MnO}_2$  0,5-4,0,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  0,01-0,7,  $\text{SrO}$  0,01-5,0,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  0,2-1,0 і, крім того, принаймні, один оксид з групи оксидів  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,5-5,5

Винахід відноситься до хімічного складу безгрунтових силікатних скломалей, які можуть бути використані в якості антикорозійних захисних покриттів для емалювання сталевих водо-, газо- і нафтопровідних труб та сполучних елементів до них, хімічної апаратури та арматури до неї, емкостей та інших видів металевих виробів, що працюють в агресивних середовищах, зокрема, в теплоенергетиці для підвищення якості і терміну служби набивних рекуперативних теплопідігрівників типу РПП.

Розроблена скломаль може бути нанесена на звичайну сталь марок 10, 20, 08кп, 08сп, на спеціальну сталь та інші види сталей, які мають достатню здатність емалюватися.

Відомі склади безгрунтових скломалей, застосовуваних у виробництві емальованих труб з маловуглецевої сталі, які містять, мас %

1  $\text{SiO}_2$  58-68,  $\text{Li}_2\text{O}$  1,5-5,0,  $\text{Na}_2\text{O}$  8-18,  $\text{K}_2\text{O}$  0,1-4,  $\text{B}_2\text{O}_3$  4-12,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,5-2,0,  $\text{TiO}_2$  1,5-7,0, і, крім того, принаймні, один компонент з групи  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  2-9, крім того, принаймні, один оксид з групи  $\text{CuO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  1-2, крім того, принаймні, один оксид з групи  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  0,5-4,0 (Авт. св. СРСР №808400, МКІ СОЗС 7/04, 1981, БІ №8)

2  $\text{SiO}_2$  62,25-67,23,  $\text{P}_2\text{O}_4$  0,04-0,42,  $\text{CaO}$  3,7-5,46,  $\text{K}_2\text{O}$  0,08-0,8,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,28-2,92,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  0,09-1,5,  $\text{MgO}$  0,01-0,07,  $\text{Li}_2\text{O}$  0,5-5,9,  $\text{B}_2\text{O}_3$  4,23-6,44,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$

0,1-0,29,  $\text{Na}_2\text{O}$  11,2-16,0,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  0,98-5,0 (Авт. св. СРСР № 833620, МКІ СОЗС 7/04, 1981, БІ № 20)

3  $\text{SiO}_2$  38-40,  $\text{B}_2\text{O}_3$  8-12,  $\text{Na}_2\text{O}$  15-18,  $\text{K}_2\text{O}$  2,0-3,3,  $\text{TsO}_2$  5,0-8,3,

$\text{Al}_2\text{O}_3$  1,5-1,9,  $\text{CaO}$  5,3-8,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  3,5-5,2,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  2,3-3,2, F 3,7-4,5,

$\text{Co}_2\text{O}_3$  0,9-1,2,  $\text{NiO}$  0,7-0,9,  $\text{SnO}$  5,8-6,5 (Авт. св. СРСР № 988785,

МКІ СОЗС 7/04, 1983, БІ № 2)

Безгрунтові покриття, одержані на основі цих емалей, мають низьку хімістійкість, зокрема, лугостійкість і невисокі термомеханічні властивості. Окрім цього, емалі по авт. св. №808400, 833620 мають вузький інтервал випалювання (80°C), емаль по авт. св. № 988785 - невисоку кислотостійкість, а головне всі вони мають у своїх складах фторвміщуючі компоненти, які є шкідливими речовинами.

Найбільш близькою по технічній суті та досягнутому результату до об'єкту винаходу, що заявляється, є безгрунтова скломаль-прототип марки 25Ц (ТУ У7308692-002-95 Емаль скло видна безгрунтова марки 25Ц Термін дії до 10 12 1999р.), яка має наступний хімічний склад, мас %  $\text{SiO}_2$  52-58,  $\text{ZrSiO}_4$  0,5-6,0,  $\text{B}_2\text{O}_3$  2-6,  $\text{Na}_2\text{O}$  12-18,  $\text{K}_2\text{O}$  2-6,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  0,2-0,7,  $\text{CaO}$  1-6,  $\text{MnO}_2$  1-2,5,  $\text{CaF}_2$  5-8,  $\text{TiO}_2$  1-5,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2-6. Ця скломаль-прототип має низьку адгезійну властивість та розтічність по поверхні металу, що знижує

(13) C2

(11) 46862

(19) UA

термічну стійкість, механічну міцність та хімічну стійкість покриття. Окрім цього, емаль-прототип має вузький інтервал випалювання (830-860°C), а в процесі випалу при кожній температурі у вказаному інтервалі не дає якісного, бездефектного, суцільного, з гарним розливом та блиском, покриття, що знижує його корозійну стійкість по відношенню до двох різних агресивних середовищ.

В основі винаходу поставлене завдання створити склад безгрунтової склоемалі шляхом введення до нього нових компонентів і підбір нового кількісного співвідношення основних компонентів, що призводить до поліпшення адгезійної здатності та розтічності склоемалі по поверхні сталевих виробів, до утворення рівномірного якісного емалевого шару в широкому інтервалі температури випалювання і до підвищення термостійкості, механічної міцності та хімічної стійкості покриття.

Поставлене завдання вирішується тим, що безгрунтова склоемаль, яка містить  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , згідно винаходу додатково містить  $\text{SrO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  і, крім того, принаймні, один оксид з групи оксидів  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Наявність у безгрунтової склоемалі оксидів стронцію позитивно впливає на її хімічну стійкість, наприклад, кислотостійкість. Високу хімічну стійкість синтезованих безгрунтових склоемалей можна пояснити, виходячи з припущення координаційно-структурних перетворень, що виникають у них під впливом різних факторів, і передусім, складу скла (співвідношення основних компонентів). У лужних складах наявність катіонів  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  у четвертій, а катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Sr}^{2+}$  у шестерній і, навпаки, у восьмій координації, призводить до значного зменшення активності кисневих іонів скла та збільшення ступеня їх поляризації. Природно, що така зміна енергетичного стану іонів кисню сприяє зміцненню структури скла та поліпшенню його фізико-хімічних властивостей.

Введення у безфтористу безгрунтову склоемаль оксида нікелю і, крім того, принаймні, одного оксида з групи оксидів  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  сприяє кращій розтічності склоемалі по поверхні сталевих виробів, збільшує адгезійну властивість емалевого розплаву, розширює інтервал випалювання покриття. Це призводить до

утворення рівномірного, якісного емалевого шару, до зняття внутрішніх напруг, отже до підвищення термостійкості та механічної міцності.

Слід відмітити також, що склад безгрунтової емалі, який пропонується, на відміну від відомих, не містить у собі фтору та його сполук, що підвищує екологічну безпечність навколишнього середовища під час варки склоемалей та в процесі випалювання склоемалевих покриттів на виробів.

Хімічний склад конкретних склоемалей приведено в таблиці 1. Шихту кожної склоемалі складають з матеріалів кварцевого піску, польового шпату, калієвої та натрієвої селітри, глинозему, крейди, бури, соди, вуглекислого стронцію та літію, оксидів титану, цирконію (або цирконового концентрату), марганцю, нікелю, кобальту та заліза, що відповідають вимогам ДГСТів і ТУ. Безгрунтові склоемалі плавлять при температурі 1280-1320 °C протягом 2-2,5 годин. Готовність визначають по нитці та коржіку, грануляцію проводять на воду.

Синтезовані склоемалі розмелюють мокрим способом за таким розкладом, мас ч

Гранулят склоемалі	-100,0
Глина часів-ярска	-6,0
Пісок кварцевий	
тонкомелений	-10,0
Нітрит натрію	-0,3
Молибденовокислий	
аммоній	-0,3
Сода	-0,3
Бура	-0,5
Вода	-50,0

Технологічні параметри шлікерів безгрунтових скло емалей визначають по загальноновживаним методам. Параметри шлікерів повинні відповідати таким значенням:

Тонкість помопу (по Лисенко)	12-17
Об'ємна маса, г/см <sup>3</sup>	1,57-1,78
Консистенція, г/дм <sup>2</sup>	8-10

Одержані шлікери наносили на попередньо підготовлені сталеві зразки і випалювали в інтервалі температур 740-940 °C протягом 4 і 6 хвилин.

Фізико-хімічні та технологічні властивості безгрунтових склоемалей та покриттів на їх основі визначали у відповідності з вимогами ГСТ 26-01-198-80, ГСТ 26-01-750-80 і ГСТ 26-01-1285-83. Одержані дані приведені в таблиці 2.

## Хімічний склад безгрунтових склоемалей

Таблиця 1.

Інгредієнти	Номери емалей													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO <sub>2</sub>	60,0	58,98	59,19	60,30	59,38	57,86	57,7	56,1	59,32	61,5	59,0	58,99	61,69	50,27
TiO <sub>2</sub>	2,0	2,4	2,3	3,0	0,5	1,5	5,0	1,3	1,7	4,0	3,6	3,0	0,3	5,3
ZrO <sub>2</sub>	0,01	0,01	0,01	2,5	0,01	0,01	2,0	5,0	0,01	0,5	1,0	2,7	5,2	0,01
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,5	8,5	8,0	8,0	10,0	11,3	7,0	10,5	11,25	9,48	8,49	8,5	5,5	12,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,01	1,7	2,3	5,0	0,01	1,5	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	5,2
Na <sub>2</sub> O	9,5	14,6	13,0	13,0	14,7	14,3	12,0	11,49	14,7	9,3	14,6	14,6	15,0	8,5
K <sub>2</sub> O	3,48	4,4	4,7	4,7	3,0	5,0	3,5	5,5	1,5	4,0	3,7	4,7	1,3	5,6
CaO	1,0	2,0	2,0	2,0	5,5	2,0	1,9	3,0	1,5	2,0	0,5	2,5	0,3	5,7
MnO <sub>2</sub>	0,5	3,7	2,0	1,5	0,01	3,5	3,0	4,0	2,5	0,01	1,5	1,5	4,2	0,3
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7	0,2	0,4	0,3	0,4	0,01	0,5	0,3	0,01	0,1	0,4	0,4	0,8	0,01
SrO	5,0	1,0	1,0	1,5	0,5	0,01	1,0	2,0	1,5	3,0	1,5	1,5	5,3	0,01
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	0,4	0,2	0,4	0,5	1,0	0,3	0,3	0,5	0,6	0,2	0,3	0,1	1,1
ZnO	-	1,3	3,8	-	-	-	3,0	0,5	-	5,5	-	1,3	0,3	2,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,5	2,5	1,7	-	0,5	-	-	-	-	-	1,5	-	-	3,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	0,5	-	3,5	2,5	-	5,5	-	4,0	-	-	1,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

## Фізико-хімічні властивості безгрунтових склоемалей і покриттів на їх основі

Таблиця 2

Властивості	Одиниця виміру	Номери склоемалей													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Склоемаль (фріта)															
-розчинність при 860 °С	мм	46,5	48,5	50,5	47,3	45,5	45,5	49,5	47,0	47,0	47,5	48,0	49	39,5	45,5
Хімічна стійкість															
-при 2-х год кип'ятіння у 20% р-ні НСІ	%	0,078	0,042	0,048	0,037	0,063	0,084	0,074	0,056	0,093	0,069	0,082	0,050	0,12	0,11
-стійкість у дистильованій воді по ДГСТ 101134 1-82	клас	2/98	1/98	2/98	1/98	1/98	2/98	2/98	1/98	1/98	2/98	2/98	1/98	3/98	3/98
Покриття															
-інтервал виліду	°С	220	140	140	120	140	140	120	120	120	120	140	140	80	100
-оптимальна температура виліду	°С	860	870	860	870	860	860	860	860	870	860	870	860	920	850
Хімічна стійкість															
-у 20%-ному розчині НСІ при 4-х годинному кип'ятінні	мл/см <sup>2</sup>	0,063	0,038	0,040	0,031	0,059	0,075	0,068	0,049	0,081	0,061	0,079	0,045	0,110	0,140
-4%-ному р-ні NaOH за 4 год при 80° С	мг/см <sup>2</sup>	0,21	0,14	0,16	0,34	0,41	0,48	0,44	0,30	0,62	0,50	0,42	0,028	0,65	0,74
-стійкість у дистильованій воді за 48 годин	мг/см <sup>2</sup>	0,06	0,05	0,06	0,05	0,06	0,07	0,07	0,05	0,05	0,06	0,05	0,06	0,05	0,10
Термостійкість															
-міцність на удар	Дж	6,8	7,8	6,3	6,7	6,8	7,2	7,3	6,2	6,0	6,1	6,5	7,4	3,8	3,5

Як видно з таблиці 2, оптимальні фізико-хімічні властивості мають склоемалі, кількісний склад інгредієнтів яких знаходиться у діапазоні, що залягається

Розроблені емалі успішно пройшли іспити і прийняті у виробництво для емалювання труб різного призначення, в тому числі, для труб призначених для систем госпитного водопостачання. Для цього емалі пройшли санітарно-гігієнічні іспити і узгоджені з санітарними службами України (висновок державної санітарно-гігієнічної експертизи № 340 від 12.06.98 р., виданий Дніпропетровською обласною санітарно-епідеміологічною станцією). Безгрунтові емалі

добре показали себе на підприємствах України: 3 АТ «Кременчузнафтохімрембуд», АТ «Завод сантехзаготовок», м Київ, «Донецькістепломережа», ВАТ «Ніжньодніпровський трубопрокатний завод», м Дніпропетровськ, а також у Росії - ВАТ «Самаранафтогаз» при емалюванні внутрішньої поверхні труб. На синтезовані емалі розроблені технічні умови ТУ УЗ 17-04637622-172-95 «Гранулят безгрунтової склоемалі ЕСТ-2» і ТУ У 23371749-005-96 «Гранулят склоемалі ЕСТ-7», за якими працюють виробництва по емалюванню сталевих труб.