



УКРАЇНА

(19) UA (11) 78117 (13) C2

(51) МПК

C03C 8/02 (2007.01)

C03C 8/12 (2007.01)

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

(54) БЕЗФТОРИСТА ФРИТА ДЛЯ БІЛИХ ТА СВІТЛОЗАБАРВЛЕНИХ ПОКРИТТІВ

1

2

(21) а200503829

(22) 22.04.2005

(24) 15.02.2007

(46) 15.02.2007, Бюл. № 2, 2007 р.

(72) Білий Яків Іванович, Кислична Раїса Іванівна,
Науменко Світлана Юріївна, Нагорна Тетяна Іванівна(73) УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-
ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(56) UA 53213, C2, 15.01.2003

UA 52310, C2, 16.12.2002

UA 24823, A, 16.10.1998

UA 51109, A, 15.11.2002

UA 53214, C2, 15.01.2003

SU 1799855, A1, 07.03.1993

SU 1141081, A, 23.02.1985

(57) Безфториста фрита для білих та світлозабарвлених покриттів, що включає оксиди кремнію, титану, алюмінію, бору, натрію, калію, магнію та фосфору, яка відрізняється тим, що вона містить вказані компоненти при наступному співвідношенні, мас. %:

SiO ₂	40,31-41,5
B ₂ O ₃	16,9-17,24
TiO ₂	13,0-13,27
Al ₂ O ₃	5,0-6,12
Na ₂ O	13,0-14,3
K ₂ O	3,0-3,06
MgO	0,6-2,6
P ₂ O ₅	5,0-5,1.

Запропонований винахід відноситься до хімічних складів силікатних безфтористих фрит, які можуть бути використані, як антикорозійні захисні покриття при емалюванні газової апаратури, сталених санітарно-технічних і господарчо-побутових виробів, які отримують відомими способами шлікерної технології: обливом, занурюванням і пульверизацією.

Відома біла фторвміщуюча титанова фрита [ДСТУ 3276-95 від 01.01.1997р.] з наступним вмістом компонентів, мас. %:

SiO ₂	42,0-45,0
B ₂ O ₃	12,0-16,0
P ₂ O ₅	1,0-4,0
TiO ₂	15,0-18,0
Al ₂ O ₃	3,0-8,0
MgO	1,0-3,0
Na ₂ O	11,0-15,0
K ₂ O	2,0-4,0
CaO	<0,002
Флов.	
100мас.%	1,0-3,5

Для вищевказаної фрити характерні такі недоліки:

- наявність у складі фрити токсичних летких сполук фтору;
- підвищений вміст діоксиду титана;

- поява небажаних відтінків покриттів (сірого та жовтого) в залежності від складу емалі.

Відома безфториста титанова фрита [Ас. 1284961 СССР, МПК⁴ C03C, Емаль для сталі /М.І.Ковнер, В.Я.Іоффе, Т.В.Міронова, АА.Светлаков, Л.Д.Антонова і Д.Ф.Ушаков, (СССР); №3914704/29-33; Заявл.23.05.1985р., опубл. 23.01.1987р; Бюл.№3], яка включає наступні компоненти, мас. %:

SiO ₂	41,4-45,5
TiO ₂	17,3-20,0
B ₂ O ₃	16,5-17,5
Al ₂ O ₃	2,0-2,9
K ₂ O	0,1-1,6
Na ₂ O	15,3-16,7
MgO	1,0-2,0
P ₂ O ₅	1,0-3,0

Недоліками цієї фрити є:

- відносно підвищена в'язкість розплаву;
- необхідність додаткового коригування шлікерів для поліпшення їх реологічних властивостей;
- значний вміст діоксиду титана.

Найбільш близькою до винаходу, що заявляється, за технічною сутністю й результатом, що досягається, є фрита, що включає оксиди SiO₂, B₂O₃, TiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, MgO, P₂O₅ [Патент №51109А Україна, МПК C03C8/00, C23D5/02,

(19) UA (11) 78117 (13) C2

Спосіб одержання світлозабарвлених емалевих покриттів на сталі. /Я.І.Білий, С.М.Пономарчук, С.Ю.Науменко, Р.І.Кислична (Україна); №2002010105; Заявлено 03.01.02; Опубл.15.11.02.Промислова власність №11. -2с.] (прототип), при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

SiO ₂	40,0-43,8
B ₂ O ₃	15,6-16,9
TiO ₂	16,0-19,5
Al ₂ O ₃	3,0-9,0
Na ₂ O	13,0-16,0
K ₂ O	0,1-3,0
MgO	1,4-1,6
P ₂ O ₅	0,1-3,0

Недоліками прототипу є:

- значний вміст TiO₂, який погіршує інтенсивність кольору при одержанні забарвлених покриттів;

- обмежений інтервал випалу склошару (800-830°C);

- недостатня розтічність склоемалевої фрити.

В основу винаходу поставлена задача - розробити безфтористу склоемалеву фриту зі зниженим вмістом тугоплавких та дорожкозатратних компонентів шляхом коригування їх кількісного співвідношення.

Поставлена задача досягається тим, що розроблена фрита для білих та світлозабарвлених покриттів, що включає оксиди кремнію, бору, титану, алюмінію, натрію, калію, магнію та фосфору відповідно винаходу, містить вказані компоненти при наступному їх співвідношенні, мас. %:

SiO ₂	40,31-41,5
B ₂ O ₃	16,9-17,24
TiO ₂	13,0-13,27
Al ₂ O ₃	5,0-6,12
Na ₂ O	13,0-14,3
K ₂ O	3,0-3,06
MgO	0,6-2,6
P ₂ O ₅	5,0-5,1

Запропонована фрита характеризується підвищеними температурним коефіцієнтом лінійного розширення (ТКЛР) та розтічністю. Вказане надає можливість знизити температуру варки фрити і випалу покриттів при збереженні стабільних якісних та оптичних показників, а також одержати покриття, які відповідають вимогам діючих стандартів до виробів господарчо-побутового призначення.

В запропонованому складі фрити знижений вміст сіткоутворюючих компонентів (SiO₂, Al₂O₃) сприяє підвищенню ТКЛР та зниженню поверхневого натягу склошару при випалі, що покращує розтічність фрити та збільшує інтервал випалу покриттів. Незмінні значення хімічної стійкості фрит забезпечується зниженим вмістом Na₂O (водостійкість їх знаходиться в межах 0,08-0,11 г/см³). Оптимальний вміст компонентів фрити забезпечує

необхідні властивості покриттів (якість, КДЗВ, КДВ). Високі значення білизни пояснюються перевагою в склошарі кристалів анатазу, які відбивають світло більше в короткохвильовій частині спектру (при $\lambda = 400$ нм вони мають коефіцієнт відбиття 82%, а рутил 46%). Запропоновані фрити вміщують головним чином компоненти, які поліпшують глушіння діоксидом титану - B₂O₃, Al₂O₃, MgO, P₂O₅. При наявності в складі склоемалей оксидів алюмінію і особливо бору, кристалізація TiO₂ із розплаву починається при зменшеному вмісті TiO₂ в складі, а саме 13 мас. %.

Для одержання фрити використали такі сировинні матеріали: пісок кварцовий, борну кислоту, діоксид титану, глинозем, кальциновану соду, натрієву та калієву селітри, оксид магнію, триполіфосфат. Варку емалі проводили при температурі 1260-1280°C протягом 52-65 хвилин.

Приводимо приклади конкретного виконання винаходу, що пропонується.

Приклад 1

Білі емалеві покриття отримують приготуванням шлікеру, що включає фрити системи SiO₂ - R₂O - RO - R₂O₃ - P₂O₅, суспензуючі компоненти, електроліти, воду та нанесенням його на заґрунтовану поверхню з послідовним сушінням та випалом. Емалевий шлікер готують за рецептом, мас. ч.:

фрита	100,0
глина	7,0
KCl	0,1
NaNO ₃	0,1
вода	40,0

Приклад 2

Для одержання склоемалевих покриттів жовто-кремових, сіро-блакитних та салатних тонів використали фрити системи SiO₂ - R₂O - RO - R₂O₃ - P₂O₅, суспензуючу добавку, електроліт, водний розчин солей хрому, кобальту, або міді при наступному співвідношенні компонентів, мас. ч.:

фрита	100,0
глина	5,0-7,0
електроліт	0,1-0,2
вода	40,0-50,0
один компонент із груп:	

K ₂ Cr ₂ O ₇ , CrCl ₃ ·6H ₂ O, (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	0,05-0,11
CoSO ₄ ·7H ₂ O, Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O,	
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0,75-1,0
CuSO ₄ ·5H ₂ O, Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O,	
CuCl ₂ ·6H ₂ O	2,4-5,0

В табл.1 наведені склади фрит, які можуть бути використані для білих покриттів, та як базові для одержання світлозабарвлених покриттів широкої гами відтінків.

Властивості запропонованих фрит та покриттів на їх основі наведені в табл.2.

Таблиця 1

Хімічний склад фрит для білих та світлозабарвлених покриттів

Найменування компонентів	Прототип по патенту 51109А	Номери складів		
		1	2	3
SiO ₂	42,6	41,5	40,5	40,31
B ₂ O ₃	16,9	16,9	16,9	17,24
TiO ₂	18,3	13,0	13,0	13,27
Al ₂ O ₃	4,2	5,0	6,0	6,12
Na ₂ O	14,5	13,0	14,0	14,3
K ₂ O	1,0	3,0	3,0	3,06
MgO	1,4	2,6	1,6	0,6
P ₂ O ₅	1,1	5,0	5,0	5,1
Сума	100,0	100,0	100,0	100,0

Таблиця 2

Властивості запропонованих фрит і білих емалевих покриттів на їх основі

Властивості фрит	Прототип	Номери складів		
		1	2	3
1	2	3	4	5
Водостійкість, г/см ³	0,03	0,08	0,08	0,098
Клас водостійкості	1/98	1/98	1/98	1/98
ТКЛР, а · 10 ⁻⁴ · град ⁻¹	78,5	80,9	85,6	98,9
Розтічність, мм	28,3	31,5	31,3	34,0

Властивості покриттів:				
Оптимальна т-ра випалу, °С	820	800	800	800
КДзВ, % при °С740	-	-	-	67
770	-	81	69	72
800	71	80	72	76
830	78	80	76	78
860	-	84	82	-
КДВ, % при °С740	-	-	-	74,32
770	-	84,11	81,11	81,55
800	79,39	86,16	86,43	82,72
830	81,72	87,77	85,99	83,04
860	-	88,25	82,70	-

За результатами визначення якісних та оптичних показників покриттів на основі запропонованих фрит встановлено, що вони на відміну від прототипу мають високі і стабільні показники коефіцієнтів дзеркального і дифузного відбиття в широкому інтервалі температур випалу (770-830°С).

Зазначені фрити успішно використовуються для одержання світло-забарвлених емалевих покриттів зі стабільними оптичними та кольоровими показниками в заданому режимі випалу.

Розроблені склади емалей випробувані в виробництві й запропоновані для впровадження на підприємствах України по виробництву сталевих емальованого посуду, деталей газових та електричних плит і ін. Відгуки одержані позитивні.