



УКРАЇНА

(19) UA (11) 95537 (13) C2  
(51) МПК  
C03C 8/08 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

### (54) АПАТИТОВЕ СКЛОЕМАЛЕВЕ ПОКРИТТЯ

1

2

(21) а201000020

(22) 11.01.2010

(24) 10.08.2011

(46) 10.08.2011, Бюл.№ 15, 2011 р.

(72) САВОВА ОКСАНА ВІКТОРІВНА, БРАГІНА  
ЛЮДМИЛА ЛАЗАРІВНА, ВОРОЖБІАН РОМАН  
МИХАЙЛОВИЧ

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(56) SU 1435557 A1 07.11.1987

SU 1502501 A1 23.08.1989

RU 94029962 A1 27.05.1996

RU 2347759 C1 29.05.2007

CN 1373099 A 09.10.2002

(57) Апатитове склоемалево покриття, що містить  
SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, яке **відрі-**

**зняється** тим, що додатково містить B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O,  
TiO<sub>2</sub>, ZnO при наступному співвідношенні компо-  
нентів, мас. %:

SiO <sub>2</sub>	45,0-55,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0-7,0
K <sub>2</sub> O	0,1-5,0
Na <sub>2</sub> O	10,0-15,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1-5,0
TiO <sub>2</sub>	0,1-2,0
ZnO	0,1-1,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,0-10,
CaO	10,0-15,0
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	0,1-5,0.

Запропонований винахід відноситься до скла-  
дів апатитових склоемалей з високою хімічною  
стійкістю і може бути використаний при виготов-  
ленні емалевих виробів архітектурно-будівельного  
призначення.

Розвиток емалювального виробництва пов'я-  
заний з підвищенням якості та конкурентоспро-  
можності емалевих покриттів, шляхом введення нові-  
тніх ресурсо- та енергозберігаючих технологій. У  
світовій архітектурно-будівельній індустрії все  
більш широке використання при виготовленні ста-  
левих панелей набувають універсальні захисні  
покриття, серед яких особливе місце займають  
склоемалеві покриття з підвищеною хімічною стій-  
кістю покриття в умовах довготривалої дії атмос-  
фери та стабільністю кольору.

На сьогоднішній час при виробництві архітек-  
турно-будівельних деталей для одержання білих і  
пастельних кольорів використовують титанові  
емалі, які характеризуються високою водо- та  
кислотостійкістю внаслідок кристалізації оксиду  
титану у формі рутилу або анатазу. Для забезпе-  
чення високого ступеня знепрозорення вміст TiO<sub>2</sub>  
повинен складати від 15 до 25мас. % в залежності  
від вмісту оксиду кремнію та лужних оксидів. Висо-  
кий вміст оксиду титану призводить до суттєвого  
підвищення вартості фрити.

Вищезазначене викликає цікавість до розроб-  
ки апатитових емалей, які успішно протидіють аг-  
ресивним середовищам. Висока білизна та ступінь  
знепрозорення в даних емалях досягається інтен-  
сивною кристалізацією фосфатів кальцію, при вмі-  
сті оксиду кальцію в складі скло 10-15мас. %.  
Заміна оксиду титану на оксид кальцію в складі  
склопокриттів призводить до економії матеріаль-  
них ресурсів та зниження витрат на виробництво.  
Ефективність застосування апатитових емалей  
також суттєва з позицій енергозбереження, оскіль-  
ки температура варки кальційфосфатних скло  
складає 1280-1300°C, на відміну від титанових  
емалей, які мають температуру варки 1350°C.

Відомий склад фритованої поливи білого ко-  
льору знепрозороної фосфатами кальцію. Шихто-  
вий склад поливи наступний (мас. %):

кварцовий пісок	26,26-43,72
крейда	33,24-42,76
борна кислота	11,67-17,94
apatитовий концентрат	2,97-8,91
сода	2,46-4,92.

Полива характеризується високою механічною  
міцністю та міцністю стирання. Однак, дане скло-  
покриття має ТКЛР у межах (62-82)·10<sup>-7</sup>/град, що  
не відповідає значенню ТКЛР покривної емалі не-  
обхідного для забезпечення високих експлуата-

(19) UA (11) 95537 (13) C2

ційних властивостей захисного покривного склоемалевого покриття по сталі [1].

Також, відомий склад біоактивного фторапатитового склопокриття по титану складу (мас. %):

SiO <sub>2</sub>	72,7
Na <sub>2</sub> O	13
CaO	8,8
MgO	4,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6
K <sub>2</sub> O	0,3

Однак, ТКЛР даного покриття  $80 \cdot 10^{-7} 1/\text{град}$  не відповідає до ТКЛР ґрунтової емалі по сталі [1]. Дане склопокриття також має недостатню хімічну стійкість, оскільки характеризується регульованою розчинністю для забезпечення біосумісності скло-матеріалу з живим організмом [2].

Найбільш близько за технічною сутністю є знепрозора біла покривна апатитова емаль, яка використовується для при виробництві емальованого посуду. Вміст компонентів в складі емалі є наступним (мас. %):

SiO <sub>2</sub>	47,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,0
Na <sub>2</sub> O	14,9
CaO	11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,5
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	11,6

Однак, дана емаль характеризується різким зростанням в'язкості в інтервалі склування, вузьким інтервалом формування та високим поверхневим натягом, що суттєво позначається на якості склопокриття [3].

В основу винаходу покладено завдання - розробити склад апатитового емалевого покриття з високою хімічною стійкістю та температурою випалу 800-820°C, яке може використовуватися при виготовленні емалевих виробів архітектурно-будівельного призначення.

Технічний результат забезпечується тим, що в рішенні, яке пропонується апатитове склоемалеве покриття включає SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO та Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> і відповідно до винаходу містить B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, ZnO при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

SiO <sub>2</sub>	45-55
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-7
K <sub>2</sub> O	0-5
Na <sub>2</sub> O	10-15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1-5
TiO <sub>2</sub>	0,1-2
ZnO	0,1-1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5-10
CaO	10-15
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	0,1-5

Основний принцип одержання апатитового емалевого покриття полягає в забезпеченні високої водо- та кислотостійкості і високого ступеня знепрозорення за рахунок кристалізації тугоплавких фосфатів кальцію. Однак, інтенсивна кристалізація фосфатів кальцію, які не розчиняються в розплавах силікатних стекел і викликають їх знепрозорення, значно підвищує в'язкість емалевого розплаву, що негативно позначиться на фізико-хімічних та експлуатаційних характеристиках емалевого покриття. Тому, важливим аспектом при

синтезі апатитових емалей є забезпечення дрібнодисперсної об'ємної кристалізації фосфатів кальцію в процесі термообробки. Кристалізаційна здатність даних емалей визначається стехіометричним співвідношенням фазоутворюючих оксидів CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та вмістом SiO<sub>2</sub>. Введення оксиду алюмінію до складу кальційфосфатних емалей, який локалізований у тетраедрі, створює умови для утворення єдиного алюмофосфорнокисневого каркасу, що позначається на підвищенні хімічної стійкості емалі. Введення оксиду бору при  $\varphi_B > 1$  також сприяє зв'язності структурної сітки скла в результаті утворення стійкого угруповання  $[(BO_3)^5 Me^{+4}]^4$ .

В лабораторних умовах виготовлено складів кальційфосфатних фрит (Ф), які запропоновано для одержання апатитового склоемалевого покриття та, для порівняння, склад фрити - прототипу для одержання апатитового покривного покриття для емальовання сталюого посуду, що наведені у таблиці 1.

Фрити виготовляли за традиційною технологією, до якої входить шихтування сировинних матеріалів та варка фрити у корундових тиглях при температурі 1300°C протягом 2 годин та витримці фрити при цій температурі на протязі 0,5 годин. Помел суміші 100мас.ч фрити з доданням 40мас. частин води, 5мас.ч глини здійснювали у лабораторному шаровому млині до повного проходження крізь сито №006. Густина шлікерів дорівнювалась 1,72г/дм<sup>3</sup>. Одержані шлікери наносили обливом на зразки зі сталі 08 кп з випаленим ґрунтовим покриттям, висушували при температурі 80-120°C та випалювали в електричній печі при температурі 800-820°C протягом 3-3,5 хвилин.

На одержаних зразках покриттів в лабораторних умовах визначили хімічну стійкість апатитових емалевих покриттів (АЕП) за міждержавним ГОСТ 10798-93. Блиск покриттів оцінювали за допомогою фотоелектричного блискоміру ФБ-2 відносно до полірованої металевої пластинки.

Одержані АЕП на основі фрит Ф характеризуються наявністю кристалічної фази Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>P з різною інтенсивністю в залежності від вмісту CaO та P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та їх співвідношення. Найвища хімічна стійкість спостерігається в АЕП-3 та АЕП-4. Однак, АЕП-4 має вищу температуру варки, що позначиться на собівартості продукції та високий ТКЛР. Заміна CaO на ZnO в АЕП-3 призводить до зниження температури варки скла та зниження ТКЛР покриття. АЕП-2 характеризується хімічною стійкістю класу В, що пов'язано з підвищення вмісту B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 7мас.% та зниженням співвідношення CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Відхилення від замовлених меж компонентів в композиції АЕП-5 призводить до зниження хімічної стійкості внаслідок заміни K<sub>2</sub>O на Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>. Для композиції АЕП-1 додаткове введення TiO<sub>2</sub> призводить до інтенсивної кристалізації фосфатів кальцію в процесі випалу з утворенням матової поверхні покриття (табл. 2).

Одержане апатитове емалево покриття на основі композицій АЕП-3 рівномірною білого кольору з блиском 70-80% характеризується високими техніко-експлуатаційними характеристиками. Одержане покриття може бути рекомендоване викорис-

таний при виготовленні емалевих виробів архітектурно-будівельного призначення. Реалізація винаходу у виробництві дозволить одержати якісні

емалеві покриття без використання дефіцитних матеріалів та при значному зниженні собівартості продукції.

Таблиця 1

Оксидний склад мас. %	Фрита - прототип	Фрита-1 (за межами)	фрита-2	Фрита-3	фрита-4	Фрита-5 (за межами)
SiO <sub>2</sub>	47,0	45	48	50	50	55
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5	7	6	5	5
K <sub>2</sub> O		5	3	5	5	
Na <sub>2</sub> O	14,9	15	20	15	15	15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,0	5	3	5	5	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,5	10	9	5	5	7
CaO	11	13	10	13	15	13
TiO <sub>2</sub>		2				
ZnO				1		
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	11,6					5

Таблиця 2

Технологічні властивості	Апатитова емаль-прототип	АЕП-1 (за межами)	АЕП-2	АЕП-3	АЕП-4	АЕП-5 (за межами)
Тварки, С	1350	1300	1320	1300	1320	1300
Твипалу, °С	820	820	820	820	820	820
Хімічна стійкість, клас	В	В	В	А	А	В
Ступінь блиску, %	40	20	70	70	70	70

#### Джерела інформації

1. А.с. 908757 СССР, МКИ С 03 С 9/00. Глазурь / Т.М. Туник, Л.Л., Кошляк, Д.С.Нестеров. (СССР). - № 2907270/29-83; заяв. 07.04.80; опубл. 28.02.82, Бюл. №8.

2. Gradient coatings - a new use in the manufacture of implants / F.Grellner, S.Ahne, S.

Gottschling, P.Grcil [and other] // CFI; Ceram. Forum Int. - 1997.-74, №9.-С 540-542.

3. Технология эмали и защитных покрытий: Учеб. пособие / [Брагина Л.Л., Зубехин А.П., Белый Я.И. и др.]; под ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. - Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск : ЮРГТУ (НПИ), 2003. - 242с.