

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89218

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 09.05.73 (P. 162445)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.74

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1977

MKP

C23d 5/02

Int. Cl².

C23D 5/02

Twórcy wynalazku: Inocenty Wieczorek, Krystian Kufieta

Uprawniony z patentu: Rybnickie Zakłady Wyrobów Metalowych Huta „Silesia”,
Rybnik (Polska)

Tytanowe szkliwo emalierskie, zwłaszcza do pokrywania przedmiotów stalowych

Przedmiotem wynalazku jest tytanowe szkliwo emalierskie, zwłaszcza do pokrywania stali węglowych, odwęglonych i tytanowych.

Tytanowe szkliwo emalierskie stosowane do pokrywania przedmiotów stalowych, jak naczynia kuchenne, elementy pieców kuchennych itp. są to szkliwa boro-krzemianowe lub cynkowo-krzemianowe zawierające w swoim składzie dwutlenek tytanu. Szkliwa te stapiane są w piecach obrotowych, wannowych o działaniu okresowym lub wannowych o działaniu ciągłym w zakresie temperatur od 1100–1400°C.

W skład znanych szkliw tytanowych wchodzi następujące składniki: SiO₂, TiO₂, B₂O₃, Li₂O, Na₂O, K₂O, MgO, ZnO, Al₂O₃, P₂O₅ oraz różne związki fluorowe w ilościach podanych w procentach wagowych.

Składnik	Autorzy				
	Tinsley	Kato-Tanaka	Andrews	Millar-Buck	Wargin
Na ₂ O	6,8	10,28	17,0	8,0	15,9
K ₂ O	3,8	10,42	0,6	4,0	—
B ₂ O ₃	9,5	13,51	—	12,0	19,8
SiO ₂	50,5	53,67	31,9	48,0	38,6
TiO ₂	10,6	12,25	19,3	20,0	17,3
Al ₂ O ₃	6,1	1,36	1,0	1,5	4,5
ZnO	4,7	0,63	21,8	—	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	2,4
MgO	—	1,46	1,8	—	1,5
Na ₃ AlF ₆	—	5,77	2,9	—	—
BaO	0,9	—	—	—	—
Sb ₂ O ₅	—	—	0,8	—	—
NaF	4,3	—	—	—	—
F ₂	—	—	—	—	2,5
CaO	—	0,72	—	—	—
Li ₂ O	—	—	—	0,5	—
Na ₂ SiF ₆	—	—	—	6,0	—

Powszechnie znane tytanowe szkliwa emalierskie poza wieloma zaletami jak: wysoki stopień białości, duża siła krycia, wysoka elastyczność, dość dobra odporność chemiczna cechuje się także wieloma niekorzystnymi cechami jak: skłonnością do zabarwiania się podczas bezpośredniego emaliowania blach stalowych szczególnie metodą elektroforezy, niską odporność na działanie składników zawartych w produktach żywnościowych, emisję szkodliwych związków fluorowych podczas topienia szkliw i wypalania powłok.

Przedmiotem wynalazku jest białe szkliwo tytanowe zawierające w swoim składzie SiO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , CaO , PbO , ZnO , BeO , Rb_2O , Cs_2O , SrO i P_2O_5 w podanych niżej ilościach:

		% wagowy
SiO_2	—	30 — 55
TiO_2	—	10 — 25
B_2O_3	—	10 — 25
P_2O_5	—	0 — 20
Al_2O_3	—	0 — 10
Li_2O	—	0 — 3
Na_2O	—	5 — 17
K_2O	—	3 — 17
Rb_2O	—	0 — 5
Cs_2O	—	0 — 5
MgO	—	0 — 2
SrO	—	0 — 5
CaO	—	0 — 5
ZnO	—	0 — 10
PbO	—	0 — 5
BeO	—	0 — 5

Przy czym najkorzystniejsze właściwości emalii uzyskuje się gdy stosunek wagowy Na_2O i K_2O zawarty jest w przedziale od 0,36 do 1,21.

Tytanowe szkliwa białe stapiane są w znanych piecach topielnych obrotowych, wannowych, ciągłych ogrzewanych dowolnym paliwem w za resie temperatur od 1100–1400°C. Po zgranulowaniu szkliw metodą mokrą lub suchą sporządza się masę emalierską lub puder emalierski przez zmielenie szkliwa wraz z dodatkami w młynach kulowych. Masę emalierską lub puder emalierski nakłada się na przedmioty stalowe znanymi sposobami, na przykład przez zanurzanie, natryskiwanie, nakładanie elektrostatyczne i elektroforetyczne.

Przykładem stosowania tytanowych szkliw emalierskich według wynalazku jest emaliowanie bezpośrednie elementów stalowych kuchni gazowych metodą elektrostatyczną lub elektroforetyczną.

W wyniku zastosowania emalii według wynalazku unika się niekorzystnego zjawiska zabarwiania powłoki składnikami podłoża metalicznego. Po nałożeniu powłoki i jej wysuszeniu w temperaturze około 100°C, emalię wypala się w znanych piecach emalierskich w zakresie temperatur od 760°–880°C w ciągu 2,5–3,5 minut.

W celu otrzymania tytanowych emalii barwnych dodatkowo do zestawu dodaje się tlenki metali ciężkich na przykład takie jak: Cr_2O_3 , Ni_2O_3 , Co_2O_3 , CuO itp.

Szkliwa tytanowe według wynalazku mogą być rozszerzone na szkliwa tytanowe półzmaczone.

Przykłady tytanowych szkliw białych

Składnik	% wagowy			
	I	II	III	IV
SiO_2	38	37,4	37,7	39
TiO_2	20	16,8	16,5	18
B_2O_3	19	18,6	18,3	20
Al_2O_3	1,5	3,5	3,0	3,0
P_2O_5	4,5	6,3	6,0	3,0
Li_2O	1,0	0,5	0,5	1,0
Na_2O	7,9	6,8	6,7	6,0
K_2O	7,1	8,7	8,5	9,0
MgO	1,0	1,4	0,9	1,0
PbO	—	—	1,9	—
	100,0	100,0	100,0	100,0

Szkliva według przykładów I, II, III i IV otrzymuje się przez stopienie mieszaniny surowców takich jak: mączka kwarcowa, dwutlenek tytanu, boraks, kwas borny, saetra sodowa, fosforan jednoamonowy, wodorotlenek glinowy, węglan litowy, saetra potasowa, węglan magnezowy i minia ołowiana, w znanych piecach topielnych w temperaturze od 1250-1350°C.

Szkliva po zgranulowaniu miele się z dodatkami w młynie kulowym stosując następujący zestaw młynowy:

	części wagowe
SZKLIWO	100
Glina emalierska	3
Bentonity	0,2
K ₂ CO ₃	0,2
NaNO ₂	0,2
NaAlO ₂	0,1
MOCZNIK	0,4
	(podać po zmieleniu)
Woda	40,0

Stopień przemiału: 1 – 2,5 cm³ według PEMCO.

Ciężar właściwy: 1,69-1,72 G/cm³.

Tak sporządzoną masę emalierską nakłada się znanymi sposobami na przedmioty stalowe, bezpośrednio na blachę stalową lub na stal pokrytą uprzednio emalią podstawową. Grubość powłoki emalii białej powinna wahać się w granicach od 0,10 – 0,20 mm po wypaleniu w zakresie temperatur 820-830°C i czasie od 2,5 do 3,5 minut.

Emalie tytanowe zgodne z wynalazkiem charakteryzują się wysokim stopniem białości, podwyższoną stabilnością odcienia, wyższą odpornością chemiczną, mniejszą skłonnością do zabarwiania się zwłaszcza w czasie bezpośredniego emaliowania blach stalowych szczególnie metodą elektroforezy. Brak jednego z powszechnie stosowanego w tego typu emaliach składnika – fluoru, eliminuje niekorzystną emisję szkodliwych związków fluoru w czasie topienia tytanowych szkliw emalierskich i wypalania powłok emalierskich będących przedmiotem wynalazku.

W dalszym rozwinięciu wynalazku można otrzymać szkliva tytanowe półzmaczone i barwne.

Zastrzeżenia patentowe

1. Tytanowe szklivo emalierskie, zwłaszcza do pokrywania przedmiotów stalowych, z n a m i e n n e t y m, że zawiera tlenki w ilościach wagowych:

SiO ₂	—	30 – 55
TiO ₂	—	10 – 25
B ₂ O ₃	—	10 – 25
P ₂ O ₅	—	0 – 20
Al ₂ O ₃	—	0 – 10
Li ₂ O	—	0 – 3
Na ₂ O	—	5 – 17
K ₂ O	—	3 – 17
Rb ₂ O	—	0 – 5
Cs ₂ O	—	0 – 5
MgO	—	0 – 2
SrO	—	0 – 5
CaO	—	0 – 5
ZnO	—	0 – 10
PbO	—	0 – 5
BeO	—	0 – 5

2. Tytanowe szklivo emalierskie według zastrz. 1, z n a m i e n n e t y m, że stosunek wagowy Na₂O : K₂O waha się w granicach od 0,36 do 1,21.