

**О.П. ОДИНЦОВА**, аспирантка, НТУ «ХПИ»;

**О.В. ШАЛЫГИНА**, канд. тех. наук, НТУ «ХПИ»;

**Л.А. ГАВРИЛИНА**, магистр, НТУ «ХПИ»

## **МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЕ БЕЗГРУНТОВЫЕ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ**

Рассмотрены основные принципы порошковой электростатической технологии POESTA, используемой на эмалировочных предприятиях Украины, требования к порошкам и защитным стеклоэмалевым покрытиям. Проанализированы современные проблемы и особенности получения по технологии POESTA безпигментных безгрунтовых стеклоэмалевых покрытий и проблемы их окрашивания, обоснован выбор соединения молибдена в качестве глушащего агента, установлена зависимость влияния концентрации  $\text{MoO}_3$  на технико-эксплуатационные и декоративные характеристики покрытия.

**Ключевые слова:** безгрунтовое стеклоэмалевое покрытие, фритта, порошковое электростатическое нанесение, глушащий агент, ионный механизм, химическая стойкость.

**Введение.** Стремление предприятий эмалировочной отрасли к повышению уровня энерго- и ресурсосбережения обусловила актуальность разработки составов безгрунтовых стеклопокрытий для защиты деталей бытовой техники, в частности бытовых газовых и электрических плит, которые должны одновременно обеспечивать свойства традиционных грунтовых и покровных покрытий, а также сохранять свои декоративные и эстетические характеристики. С целью расширения цветовой гаммы безгрунтовых стеклоэмалевых покрытий проводятся различные поисковые исследования, одним из направлений которых является синтез составов, содержащих соединения молибдена, способствующих глушению темноокрашенных стеклоэмалей за счет образования микрокристаллических фаз молибдатов. Выбор в качестве глушащих агентов соединений молибдена обусловлен возможностью образования более мелких кристаллических фаз молибдатов (менее 1 мкм) щелочноземельных металлов, в частности  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{BaMoO}_4$ , по сравнению с традиционно используемым в составах стеклоэмалей глушителем  $\text{TiO}_2$ , образующим кристаллические фазы рутила или анатаза с размерами кристаллов от 1 до 8 мкм [1].

© О.П. Одинцова, О.В. Шалыгина, Л.А. Гаврилина. 2014

В данной работе рассмотрены особенности получения безгрунто-вых стеклоэмалей с содержанием в качестве глушащего агента оксида молибдена и влияния его концентрации на цветовые характеристики и эксплуатационные свойства покрытия. При производстве бытовых газо-вых и электрических плит, предприятия-производители учитывают пред-почтения потребителя. Поэтому наиболее распространенными и востребо-ванными цветами защитных покрытий являются белый, серый, коричневый и черный [2]. По типичной схеме производства такие покрытия получают путем последовательного нанесения и обжига грунтового и покровного стеклоэмалевых слоев. Однако, для получения безгрунтовых стеклоэмале-вых покрытий вышеуказанных цветов, предприятия используют тонкодис-персные порошки импортного производства, которые содержат пигменты.

На сегодняшний день самой современной технологией получения стеклоэмалевых покрытий является технология POESTA (Powder Electrostatic Application), которая предусматривает нанесение покрытий в электростатическом поле в виде тонкодисперсных порошков. Широкое применение технологии POESTA обусловлено высоким уровнем ее пока-зателей энергоресурсосбережения: практическая безотходность материа-ла покрытия (рекуперация порошка), возможность максимального упро-щения процесса подготовки поверхности металла перед эмалированием, высокая экологичность процесса (отсутствие пылевых выбросов, сточ-ных вод и химических загрязнений) и др. Технология POESTA позволяет получать стеклоэмалевые покрытия на деталях бытовой техники с необ-ходимыми технико-эксплуатационными свойствами и эстетико-декоративными характеристиками [3]. Сложность использования окра-шивающих пигментов при изготовлении тонкодисперсных стеклоэмале-вых порошков для этой технологии ограничивает возможность окраши-вания защитных покрытий. Это связано с образованием дефектов в по-крытиях, таких как включения, точечные окрашивания, пузыри и поры, неравномерность цвета и др. Появление дефектов обусловлено разными значениями удельного электросопротивления порошка и пигмента, вы-горанием пигментов при обжиге покрытия, газообразованием при окис-лении компонентов пигментов, приводящее к уколам на покрытии. В эмалировочной отрасли пигментами принято считать компоненты, вво-

димые на стадии приготовления материала покрытий – шликера или порошка. Поэтому, целью данной работы является разработка состава молибденсодержащих стеклоэмалей для получения по порошковой электростатической технологии на деталях бытовой техники безгрунтовых безпигментных защитно-декоративных покрытий серой цветовой гаммы.

**Методика исследований.** В связи с поставленной целью было выбрано следующее направление исследований: выбор состава стеклофритты – основы безпигментных безгрунтовых стеклоэмалевых покрытий с повышенными значениями собственного удельного электросопротивления; синтез молибденсодержащих безгрунтовых окрашенных стеклоэмалевых покрытий; анализ цветовых характеристик; исследование технико-эксплуатационных свойств; оценка качества готовых покрытий.

**Материалы и результаты исследований.** Разработка составов молибденсодержащих стеклоэмалевых фритт для получения по порошковой электростатической технологии POESTA безгрунтовых окрашенных покрытий проводилась в соответствии с установленными критериями синтеза, которые регламентируют физико-химические, технологические и эксплуатационные свойства: 1) собственное удельное электросопротивление порошка стеклоэмалевой фритты –  $\rho \geq 10^8$  Ом·м; 2) температура обжига покрытия в пределах 820 – 830 °С; 3) химическая стойкость стеклоэмалевого покрытия – класс А в соответствии ГОСТ 29020-91 (ISO 2742-83) [4]; 4) прочность сцепления покрытия с металлической основой – 1–2 балла по EN 10209 an. D [5]; 5) цветовые характеристики покрытий – серая гамма (RAL 7026 – 7033).

*Выбор состава стеклофритты – основы безпигментных безгрунтовых стеклоэмалевых покрытий.* Ранее нами были разработана серия составов безгрунтовых безпигментных темноокрашенных стеклоэмалевых покрытий с маркировкой ESB (enamel silicate brown, enamel silicate black), отвечающих всем необходимым технологическим и эксплуатационным требованиям, предъявляемым к фриттам, порошкам и покрытиям для деталей бытовой техники. Цветовые характеристики этих покрытий находятся в черно-коричневой гамме и соответствуют диапазону RAL 8016 – 8023 [6]. Поэтому в качестве основы целесообразно выбрать стеклофритту ESB 9 черного цвета (RAL 8022) со следующими характе-

ристиками: химическая стойкость покрытия – класс АА, прочность сцепления – 1 балл, температура обжига покрытия – 820–830 °С.

*Синтез экспериментальных молибденсодержащих составов стеклофритт.* Основная идея разработки безпигментных безгрунтовых стеклоэмалей серой цветовой гаммы заключалась в модифицировании стеклофритты-основы черного цвета глушащими агентами, в частности  $\text{MoO}_3$ . Принимая в качестве основы фритту ESB 9 была синтезирована серия экспериментальных составов ESG (enamel silicate grey) для получения по технологии POESTA безгрунтовых окрашенных стеклоэмалевых покрытий серой цветовой гаммы – таблица 1.

Таблица 1. Составы экспериментальных фритт

Компонент	Химический состав стеклофритт, мол. %				
	ESB 9	ESG 1	ESG 2	ESG 3	ESG 4
$\text{SiO}_2$	51,3	52,5	51,5	50,5	49,0
$\text{B}_2\text{O}_3$	15,0	15,0			
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	15,5	14,0			
$\text{CaO} + \text{BaO}$	4,0	4,0			
$\text{MnO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	6,0	4,5			
$\text{CuO} + \text{CoO}$	3,7	4,0			
$\text{CaF}_2$	4,5	4,5			
$\text{MoO}_3$	0	1,5	2,5	3,5	5,0

Для получения заданных составов стеклоэмалевых фритт были использованы следующие сырьевые материалы: песок кварцевый, бура пятиводная, сода кальцинированная, поташ, мел, барий углекислый, флюорит, а также оксиды  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CoO}$  и  $\text{MoO}_3$ . Варку экспериментальных составов проводили в шамотных тиглях в лабораторной электрической печи с карбид-кремниевыми нагревателями. Максимальная температура варки составила 1280 °С, продолжительность варки от 50 до 60 минут с изотермической выдержкой 15 минут при максимальной температуре и последующей грануляцией расплава в воду.

*Анализ цветových характеристик.* Учитывая особенности технологии POESTA, для окрашивания покрытий в составы не вводились пигменты. В качестве основы для синтеза составов безгрунтовых стеклоэмалей серой цветовой гаммы была использована стеклофритта ESB 9. Черный цвет покрытия ESB 9 был получен благодаря введению на стадии

варки стеклоэмали разработанного ионного окрашивающего комплекса (ИОК), состоящий из оксидов металлов переменной валентности:  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $CoO$ . Необходимо отметить, что в случае разрабатываемых составов безгрунтовых покрытий, ИОК является одновременно и комплексным активатором сцепления (КАС), который обеспечивает цвет и необходимую прочность сцепления покрытия со сталью в интервале температур обжига 820–830 °С. Следуя сформулированной идее исследований, в состав фритты-основы был введен глушащий агент  $MoO_3$  с целью глушения черного покрытия микрокристаллической фазой молибдатов кальция и бария [7]. Варьирование содержания  $MoO_3$  от 1,5 до 5 моль. % в экспериментальных составах, определило получение покрытий серой цветовой гаммы, соответствующих значениям RAL 7026, 7031 и 7033 – таблица 2.

Таблица 2. Влияние концентрации  $MoO_3$  на цвет безгрунтовых покрытий серии EBG

Марка стеклофритты	Содержание $MoO_3$ , моль. %	Цвет	RAL
ESB 9	0	черный	8022
EBG 1	1,5	серый	7026
EBG 2	2,5	серо-голубой	7031
EBG 3	3,5	серо-голубой	7031
EBG 4	5,0	серо-зеленый	7033

Таблица 3. Классы химической стойкости экспериментальных покрытий

Марка стеклофритты	Содержание $MoO_3$ , мол. %	Класс химической стойкости покрытий ISO 2722 (ГОСТ 29021)
EBG 1	1,5	AA
EBG 2	2,5	A
EBG 3	3,5	B
EBG 4	5,0	C

*Химическая стойкость.* Определение химической стойкости (кислотоустойкости) экспериментальных стеклоэмалевых окрашенных покрытий проводили по экспресс-методу «проба пятном» в соответствии с ГОСТ 29020-91 (ISO 2742-83) [4]. На покрытие наносили 10% раствор лимонной кислоты и выдерживали в течение 15 мин. После этого, их промывали под холодной проточной водой и классифицировали (табл. 3: AA – не найдено изменений поверхности; A – слабое потускнение; B – заметное потускнение; C – потускнение; D – грубая матовость) полученные повреждения поверхности эмалированных образцов по ГОСТ 29021-91 [8].

**Выводы.** На основе стеклофритты-основы в работе получена серия экспериментальных составов молибденсодержащих безпигментных фритт EBG для получения по технологии POESTA защитно-декоративных покрытий серой цветовой гаммы.

Определено влияние концентрации вводимого глушащего агента  $\text{MoO}_3$  на цветовые и эксплуатационные характеристики безгрунтовых безпигментных стеклоэмалевых покрытий для бытовой техники.

Установлены оптимальные концентрации  $\text{MoO}_3$  для получения химически стойких покрытий серого цвета, составляющие 1,5–2,5 мол. %. Увеличение концентрации  $\text{MoO}_3$  приводит к резкому снижению химической стойкости покрытий, что является недопустимым для данного вида продукции.

**Список литературы:** 1. Блистанов А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. Учебное пособие для вузов. – М.: МИСИС, 2000. – 432 с. 2. Шалыгина О.В. Проблемы получения покровных светлоокрашенных эмалей для технологии POESTA / О.В. Шалыгина, А.П. Одинцова // V Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення», 14-17 березня 2011 р., Донецьк, тези доповідей. – С. 254. 3. Петцольд А. Эмаль и эмалирование: Справ.изд. / А. Петцольд, Г. Пешманн – М.: Metallurgiya, 1990. – 516 с. 4. ГОСТ 29020-91 (ИСО 2742-83) Эмали стекловидные и фарфоровые. Определение стойкости к кипящей лимонной кислоте. 5. EN 10209 an. D Cold rolled low carbon steel flat products for vitreous enameling. Technical delivery conditions. 6. О.В. Шалыгина Однофриттные безникелевые стеклоэмалевые покрытия, получаемые по технологии «POESTA» / О.В. Шалыгина, Л.Л. Брагина, Г.И. Миронова, А.П. Одинцова // Стекло и керамика. 2014. – № 6. – С. 38-42. 7. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов / Н.М. Павлушкин – М.: Стройиздат, 1983. – 432с. 8. ГОСТ 29021-91 (ISO 2722-73) Эмали стекловидные и фарфоровые. Определение стойкости к лимонной кислоте при комнатной температуре.

**Bibliography (transliterated):** 1. Blistanov A. A. *Krystallyi kvantovoy i nelineynoy optiki. Uchebnoye posobie dlya vuzov.* – Moscow: MISIS, 2000. – 432 p. 2. Shalyigina O.V. *Problemyi polucheniya pokrovnyih svetlookrashennyih emaley dlya tehnologii POESTA*. O.V. Shalyigina, A.P. Odintsova. V *Vseukrainska naukova konferentsiya studentiv, aspirantiv i molodih vchenih «Himichni problemi sгодennya»*, 14-17 bereznya 2011, Donetsk, tezi dopovidey. – P. 254. 3. Pettsold A. *Emal i emalirovanie: Sprav.izd.*. A. Pettsold, G. Peshmann – Moscow.: Metallurgiya, 1990. – 516 p. 4. GOST 29020-91 (ISO 2742-83) Emali steklovidnyie i farforovyie. Opredelenie stoykosti k kipyaschey limonnoy kislote. 5. EN 10209 an. D Cold rolled low carbon steel flat products for vitreous enameling. Technical delivery conditions. 6. O.V. Shalyigina. *Odnofrittnyye beznikelevyye stekloemalovyie pokryitiya, poluchaemyie po tehnologii "POESTA"*. O.V. Shalyigina, L.L. Bragina, G.I. Mironova, A.P. Odintsova. *Steklo i keramika*. 2014. – No. 6. – P. 38-42. 7. Pavlushkin N.M. *Himicheskaya tehnologiya stekla i sitallov*, N.M. Pavlushkin – Moscow : Stroyizdat, 1983. – 432 p. 8. GOST 29021-91 (ISO 2722-73) Emali steklovidnyie i farforovyie. Opredelenie stoykosti k limonnoy kislote pri komnatnoy temperature.

*Поступила (received) 05.11.2014*