



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **104251** (13) **C2**  
(51) МПК (2013.01)  
**C03C 8/00**  
**C03C 8/12** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<p>(21) Номер заявки: <b>а 2012 15170</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>29.12.2012</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>10.01.2014</b></p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: <b>25.06.2013, Бюл.№ 12</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.01.2014, Бюл.№ 1</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Брагіна Людмила Лазарівна (UA), Шалигіна Оксана Володимирівна (UA), Анненков Віктор Захарович (UA), Худяков Віталій Іванович (UA), Гузенко Микола Михайлович (UA), Одинцова Олександра Павлівна (UA), Купріяненко Костянтин Іванович (UA), Споленак Боян (SI), Манасьян Павло Акопович (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</b></p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: RU 2035416 C1; 20.05.1995 SU 1632956 A1; 07.03.1991 MD 1670 F1; 31.05.2001 US 6525300 B1; 25.02.2003 DE 19512847 C1; 07.11.1996 FR 2732960 A1; 18.10.1996</p>
--	---

**(54) БЕЗҐРУНТОВА СКЛОЕМАЛЬ КОРИЧНЕВОГО КОЛЬОРУ**

**(57) Реферат:**

Винахід належить галузі хімічної промисловості, а саме до складів склоемалевих фрит для технології порошкового електростатичного нанесення на деталі із тонколистової маловуглецевої сталі. Безґрунтова склоемаль коричневого кольору містить мас. %: (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) 13,00-14,00; (BaO+CaO) 2,00-8,00; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13,00-18,00; SiO<sub>2</sub> 50,00-52,50; (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MnO<sub>2</sub>+CoO+CuO) 8,0-14,0; CaF<sub>2</sub> 3,50-4,50; ZrO<sub>2</sub> 0,01-2,50. Синтезована склоемалева фрита має температуру варки 1250 °С та температуру випалу 800-840 °С, хімічна стійкість емалевих покриттів клас А, міцність зчеплення з маловуглецевими тонколистовими сталями - 4-5 балів.

UA 104251 C2



Винахід належить до галузі хімічної промисловості, а саме до складів безґрунтових забарвлених склоемалей для одержання за енергоресурсозберігаючою порошковою електростатичною технологією одношарових покриттів з заданими кольоровими характеристиками - коричневого кольору у відповідності до міжнародної класифікації кольорів RAL 8017. Дана розробка може бути використана для емалювання сталевих деталей побутової техніки, зокрема газових та електричних плит.

В сучасному виробництві побутової техніки з емальованими деталями як в Україні, так і за її межами використовують порошкову електростатичну технологію нанесення склоемалевих порошоків в полі високої напруги 50-90 кВ - POESTA (Powder electrostatic application). Ця технологія отримала широке впровадження завдяки комплексу переваг в порівнянні із іншими технологіями нанесення склоемалевих покриттів, зокрема зі шлікерною технологією. Основні переваги технології POESTA полягають у її практичній безвідходності - використання емалевого порошку досягає до 99 % за рахунок можливості його рекуперації, повній автоматизації, енергоресурсозбереженні та високій екологічності технологічного процесу завдяки виключенню операції сушки та спрощенню підготовки поверхні металу перед емалюванням.

Побутова техніка складається з багатьох деталей та елементів, на які наносяться двошарові (ґрунтова + покривна емалі) та одношарові (безґрунтова емаль) склоемалеві покриття. Ґрунтові емалі призначені для забезпечення міцності зчеплення двошарового покриття зі сталлю, а функція покривних емалей - надання виробу певних декоративних та експлуатаційних властивостей, а саме кольору, блиску, хімічної та термічної стійкості. Для захисту внутрішньої поверхні духових шаф та сталевих деталей газових та електроплит використовують так звані безґрунтові емалі, які поєднують властивості ґрунтових та покривних емалей.

Сучасна тенденція розвитку промислових підприємств, у тому числі і емальовальних, полягає у підвищенні екологічної та економічної ефективності за рахунок впровадження енергоресурсозберігаючих технологій, зменшення кількості технологічних операцій та зниження витрат на кожній технологічній ділянці. Велике значення має зменшення вартості склоемалевої фрити - виплавленої та гранульованої емалі, зокрема за рахунок виключення зі складу вартісних компонентів при забезпеченні високої якості емалевого покриття та, як наслідок, конкурентоздатності готової продукції. Це визначає актуальність розробки складу склоемалі для одержання за порошковою електростатичною технологією безґрунтового склоемалевого покриття коричневого кольору, яка за своїми фізико-хімічними та технологічними властивостями поєднає функції ґрунтової і покривної склоемалей. Емалеві фрити для технології порошкового електростатичного нанесення повинні характеризуватися високими значеннями власного питомого електроопору -  $\rho_v \geq 10^9$  Ом·м. Також у зв'язку з вимогами енергозбереження необхідно забезпечити легкоплавкість безґрунтових емалевих фрит з температурою випалу покриттів з них  $\leq 800-840$  °С.

Задачею даного винаходу є одержання складу безґрунтової склоемалевої фрити для отримання одношарових покриттів коричневого кольору у відповідності до RAL 8017 без використання вартісних пігментів. Вказаний колір покриття, що пропонується досягається шляхом використання іонного механізму забарвлення склофрити у масі при її плавленні. Склоемаль за даним винаходом характеризується наступними властивостями: значення власного питомого електроопору тонкодисперсного порошку із емалевої фрити  $\rho_v \geq 10^9$  Ом·м, широкий температурний інтервал випалу покриття - 800-840 °С, хімічна стійкість покриття - клас А, міцність зчеплення емалевого покриття з металевою основою - 4-5 балів (ДОСТ 24405), блиск та коричневий колір у відповідності до RAL 8017.

Відомі розробки в галузі створення коричневих склоемалевих покриттів для захисту сталевих виробів включають, головним чином, склади покривних склоемалей, які наносяться на попередньо отриманий ґрунтовий шар. Так наприклад, відома склоемаль коричневого кольору, яка вміщує, мас. %:  $\text{SiO}_2$  20,2-27,4,  $\text{B}_2\text{O}_3$  14,0-18,0,  $\text{TiO}_2$  1,5-4,0,  $\text{Na}_2\text{O}$  6,0-9,0,  $\text{K}_2\text{O}$  9,0-11,0,  $\text{ZnO}$  6,8-12,0,  $\text{P}_2\text{O}_5$  2,5-6,9,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2,5-5,0,  $\alpha\text{-CaSiO}_3$  10,3-14,2,  $\text{MoO}_3$  0,1-1,0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1,0-3,2,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  2,3-4,1. Винахід належить до покривних силікатних низькотемпературних безпігментних емалей, які можуть бути використані для захисту сталевих деталей виробів електропобутового машинобудування, господарчо-побутового призначення, торгівельного обладнання та газової апаратури. Характеристика емалі: температура варки 1100-1200 °С, тривалість варки 40-45 хв., інтервал випалу покриття 670-715 °С, колір - коричневий [1]. Але наведений склад склоемалі з метою досягнення коричневого кольору містить значну кількість токсичного оксиду хрому (2,3-4,1 %), хімічна стійкість покриття з неї відповідає класу А-В, а не А. Також наведений склад коричневої склоемалі не вирішує поставленої задачі - одержання одношарового безґрунтового склопокриття коричневого кольору RAL 8017. Крім того, його нанесення здійснюється тільки за

шлікерною технологією, а не за технологією POESTA, тому що дана емаль має низьке значення власного питомого електроопору  $\rho_v \geq 10^5$  Ом·м.

Відомі розробки в галузі створення легкоплавких склоемалевих фрит для одержання на побутових сталевих виробках безпігментних покриттів за технологією POESTA. Так наприклад, відома безнікелева склоемалева фрита для нанесення покриттів електростатичним способом на деталі газових та електричних плит, вміщує, мас. %:  $\text{SiO}_2$  45-50,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4,5-8,  $\text{B}_2\text{O}_3$  10-15,  $\text{Na}_2\text{O}$  10-18,  $\text{K}_2\text{O}$  4,5-10,0,  $\text{Li}_2\text{O}$  1,0-3,0,  $\text{CaO}$  5-10,  $\text{CuO}$  3,3-3,8 [2]. Тонкодисперсні порошки з неї характеризується високими значеннями власного питомого електроопору  $\rho_v \geq 10^8$  Ом·м. Інтервал випалу покриттів з наведеної склоемалі складає є не достатньо широким - 805-820 °С, що не відповідає вимогам до безґрунтових покриттів. Тому наведений склад склоемалевої фрити призначений лише для використання його в якості ґрунту при одержанні двошарових покриттів на сталевих виробках побутового призначення. Відсутність стабільності кольорових характеристик, короткий інтервал випалу та недостатня хімічна стійкість не дозволяє використовувати даний склад як безґрунтове покриття.

Найбільш близькою за технічною сутністю та запропонованим технічним вирішенням є фрита для одержання безґрунтового безпігментного хімічностійкого та термостійкого покриття коричневого кольору на побутових виробках із сталі, яка може бути нанесена за технологією POESTA, завдяки значенню власного питомого електроопору  $\rho_v \geq 10^7$  Ом·м. Склад цієї фрити, мас. %:  $\text{SiO}_2$  44,00-47,00,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6,10-7,50,  $\text{B}_2\text{O}_3$  15,40-15,90,  $\text{Na}_2\text{O}$  16,30-16,90,  $\text{K}_2\text{O}$  1,50-2,40,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,80-1,20,  $\text{CaO}$  2,30-2,45,  $\text{CoO}$  1,20-1,40,  $\text{MO}$  0,30-0,35,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,20-1,30,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  2,80-3,00,  $\text{MgO}$  1,00-1,30,  $\text{CaF}_2$  2,00-3,40,  $\text{MnO}_2$  0,35-0,65 [3]. Склоемалево покриття має термостійкість 380-400 °С, коефіцієнт термічного розширення  $(267,2-283,5) \cdot 10^{-7}$  1/град. Але ця склоемалева фрита містить значну кількість оксиду нікелю в кількості 0,3-0,35 мас. %, що на сьогоднішній день заборонено європейськими санітарно-гігієнічними нормами REACH 1.10.2010, які регламентують використання NiO до  $\leq 0,1$  мас. %. Це, а також присутність в емалі наведеного складу значної кількості вартісного оксиду кобальту (1,2-1,4 мас. %), що не може забезпечити її економічну конкурентоспроможність, поряд з невідповідністю кольору покриття заданому номеру RAL, складає недоліки даної розробки.

В основу даного винаходу поставлена задача - розробка складу безґрунтової склоемалевої фрити для отримання за порошковою електростатичною технологією одношарових покриттів коричневого кольору у відповідності до RAL 8017 без використання вартісних пігментів, з наступними властивостями: температурний інтервал випалу покриття - 800-840 °С; хімічна стійкість - клас А, термостійкість - 250 °С, достатню міцність зчеплення (4-5 балів за ДОСТ 24405) готового емалевого покриття з маловуглецевою сталлю; значення власного питомого електроопору тонкодисперсного порошку фрити  $\rho_v \geq 10^8$  Ом·м для забезпечення адгезії тонкодисперсних порошоків до сталевих деталей  $\geq 75$  % при технології електростатичного нанесення емалі. Крім того, враховуючи сучасні екологічні та економічні вимоги та згідно із європейськими санітарно-гігієнічними нормами REACH 1.10.2010, важливим було виключення із складу оксиду нікелю NiO, який традиційно використовується в ґрунтових і безґрунтових емалях в якості активатора зчеплення.

Поставлена задача була розв'язана шляхом розробки складу емалевої фрити для електростатичного нанесення, що включає оксиди кремнію, бору, оксиди лужних та лужноземельних металів, оксиди металів змінної валентності, які складають забарвлюючий комплекс та фторвміщуючий компонент при наступному їх співвідношенні, мас. %:  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  13,0-14,0;  $(\text{BaO} + \text{CaO})$  2,0-8,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$  13,0-18,0;  $\text{SiO}_2$  50,0-52,5;  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{CoO} + \text{CuO})$  8,0-13,0;  $\text{CaF}_2$  3,5-4,5;  $\text{ZrO}_2$  0,01-2,5.

Однією із проблем отримання кольорових покриттів за порошковою електростатичною технологією є звуження можливостей забарвлення склоемалей шляхом введення пігментів. За традиційною шлікерною технологією, як правило, забарвлення відбувається пігментами на стадії приготування шлікеру. Технологія POESTA виключає таку можливість.

Тому для вирішення задачі одержання коричневого безґрунтового склоемалевого покриття застосовано метод іонного забарвлення склофрити у масі при її плавленні. З цією метою було розроблено забарвлюючий комплекс, до складу якого входять оксиди металів змінної валентності, такі як  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CuO}$ . При введенні катіонів металів змінної валентності в структуру скла виникають типові спектри поглинання, характерні для іонного стану даного компоненту. Одночасно складові забарвлюючого комплексу виконують функцію активаторів зчеплення і забезпечують міцність зчеплення склоемалевого покриття із сталеву основою 4-5 балів за ДОСТ 24405.

Широкий температурний інтервал випалу безґрунтового склоемалевого покриття 800-840 °С та його хімічна стійкість класу А та термостійкість були досягнуті шляхом певного співвідношення склоутворюючих та модифікуючих компонентів.

- 5 Значення власного питомого електроопору фрити  $\rho_v \geq 10^9$  Ом·м для досягнення адгезії тонкодисперсних порошоків до сталеві деталі  $\geq 75$  % при технології електростатичного нанесення емалевих шарів було забезпечено шляхом використання полілужного ефекту. Крім того, враховуючи сучасні екологічні та економічні вимоги, важливим було виключити зі складу фрити або мінімізувати кількість шкідливих, токсичних та вартісних компонентів - таблиця 1.

Таблиця 1

Оксидний склад	Найближчий аналог	За межами	1	2	3	За межами
SiO <sub>2</sub>	44,0-47,0	44,99	50,0	51,0	52,5	55,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,40-15,90	19,0	13,0	15,0	17,5	12,0
Na <sub>2</sub> O	16,30-16,90	15,0	13,5	13,0	14,0	12,0
K <sub>2</sub> O	1,5-2,40					
CaO	2,30-2,45	8,5	6,0	2,0	4,0	1,5
BaO	-					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,10-7,50	-	-	-	-	-
NiO	0,30-0,35	-	-	-	-	-
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	2,80-3,00	-	-	-	-	-
MgO	1,00-1,30	-	-	-	-	-
CaF <sub>2</sub>	2,00-3,40	5,5	3,5	4,5	4,0	2,0
MnO <sub>2</sub>	0,35-0,65	7,0	12,0	12,5	8,0	13,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,20-1,30					
CoO	1,20-1,40					
CuO	-					
ZrO <sub>2</sub>	-	0,01	2,0	2,5	0,01	4,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,80-1,20	-	-	-	-	-

10

Необхідно відзначити, що запропонований склад безґрунтової безпігментної склоемалевої фрити на відміну від найближчого аналога, не містить вартісного оксиду літію Li<sub>2</sub>O та оксиду нікелю, забороненого європейськими нормами, а розроблений забарвлюючий комплекс, який одночасно є комплексним активатором зчеплення, вміщує мінімальну кількість вартісного оксиду кобальту. Ці фактори забезпечують економічну конкурентоздатність та екологічну безпеку розробленого склоемалевого покриття.

15

Безґрунтове емалево покриття із запропонованої фрити характеризується високою міцністю зчеплення з тонколистовими маловуглецевими сталями як вітчизняного виробництва - 08кп та 08пс, так і закордонного - ЕК-2, 06ФБЮАР, 08ЮР та ін., яка забезпечується завдяки високій корозійній активності емалевого розплаву при температурі випалу покриття 800-840 °С.

20

Тонкодисперсний порошок розробленої емалевої фрити має власний питомий електроопір  $\rho_v \geq 10^9$  Ом·м, що обумовлює високу електростатичну адгезію до сталевих деталей при його нанесенні в полі високої напруги.

25

Хімічна стійкість емалевого покриття - клас А за ДОСТ 24405. Термостійкість - 250 °С. Колір покриття - коричневий у відповідності до RAL8017.

30

В лабораторних умовах було виготовлено 3 склади запропонованої емалі та склад емалі найближчого аналогу - прототипу, які наведено в таблиці 1. Фрити одержували за традиційною технологією, яка включає: шихтування сировинних матеріалів, варку в лабораторній електричній печі із карбід-кремнієвими нагрівачами при температурі 1250 °С до готовності склорозплаву з наступною грануляцією в воду, сушку фрити. Помел фрити проводили у фарфорових млинах із додаванням кремнійорганічної рідини у кількості 0,3 % від маси фрити. Після помелу та просіювання крізь сито 008 проводили термообробку порошку при температурі 180-200 °С з метою його капсулювання. Дисперсність порошку знаходилась в межах від 3 до 100 мкм. Одержані порошки наносили на зразки із сталі марки ЕК-2 та 06ФБЮАР та проводили випал односторонніх безґрунтових покриттів при температурі 800-840 °С протягом 4 хвилин. Товщина одержаних безґрунтових покриттів знаходилась в межах 100-180 мкм. Кольорові характеристики готового покриття, які контролювали приладом Chroma Meter CR-400/410, були незмінними при його різних товщинах від 60 до 180 мкм.

35

Електростатична адгезія емалевих порошоків до сталевих деталей становила 75-85 %.

До критеріїв якості готового емалевого покриття належать наступні показники: міцність зчеплення з тонколистовими сталями (ДОСТ 24405); хімічна стійкість емалевих покриттів - за експрес-методикою "проба плямою" (ДОСТ 10798), яка прийнята на емальовальних підприємствах; колір покриття порівнювали із стандартними зразками шкали RAL - коричневий колір № 8017. Показники цих властивостей наведені в таблиці 2.

З урахуванням необхідності енерго- та ресурсозаощадження синтезована фрита має температуру плавки 1250 °С та температуру випалу 800-840 °С. Високі показники адгезії тонко дисперсного порошку в електростатичному полі 75-85 % досягається за рахунок високого питомого електроопору порошоків з капсулянтном -  $\rho_v=10^{12}-10^{13}$  Ом·м із фрити з власним  $\rho_v=10^8-10^9$  Ом·м.

Таблиця 2

Властивості	Прототип	За межами	1	2	3	За межами
Електростатична адгезія, %	75	70	80	85	85	90
Міцність зчеплення покриття зі сталлю, бал	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Температура випалу покриття, °С	805-820	780-800	800-840	800-840	800-840	840-850
Власний питомий електроопір фрити $\rho_v$ , (Ом·м)	$10^7$	$10^7$	$10^8$	$10^9$	$10^9$	$10^9$
Питомий електроопір тонкодисперсних емалевих порошоків з капсулянтном $\rho_v$ , (Ом·м)	$10^9$	$10^9$	$10^{11}$	$10^{12}$	$10^{12}$	$10^{13}$
Колір покриття RAL	коричневий (8007)	чорний (8022)	коричневий (8016)	коричневий (8017)	коричневий (8011)	чорно-коричневий (8022)
Хімічна стійкість покриття, клас	A	A	A	A	A	A

Джерела інформації:

1. Пат. 5006937/33 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C03C8/08. Эмаль/ Перес Ф.С.; Загуральский М.Т.; Веретенникова Л.А.; Клигер А.Б.; Веретенников А.Н.; заявитель и патентовладелец Перес Ф.С.; Загуральский М.Т.; Веретенникова Л.А.; Клигер А.Б.; Веретенников А.Н.; заявитель и патентообладатель Институт геофизики и геологии АН Республики Молдова. - № 2013403; заявл. 16.09.1991; опубл. 30.05.1994.

2. Пат. 94039215/03 Российская Федерация, МКИ<sup>6</sup> C03C8/02 Фритта грунтовой эмали для нанесения электростатическим методом / Брагина Людмила Лазаревна; Клименко Геннадий Петрович; Чепурной Анатолий Данилович; Кнабе Эмма Яковлевна; Казакевич Валерий Михайлович; Акулова Нелля Геннадиевна; Солдатов Геннадий Иванович; Бойко Галина Ивановна; заявитель и патентообладатель Мариупольский государственный концерн "Азовмаш". - № 2127710; заявл. 18.10.1994; опубл. 20.03.1999.

3. Пат. 94029962 Российская Федерация, МПК 6 C03C8/08. Фритта для безгрунтового эмалевого покрытия/ Гурнович Н.В., Зубехин А.П., Жабрев В.А., Гузий В.А.; заявитель и патентообладатель Новочеркасский государственный технический университет. - № 94029962/33; заявл. 05.08.1994; опубл. 27.05.1996.

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 Безґрунтова склоемаль коричневого кольору, яка містить  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ , яка **відрізняється** тим, що вона додатково містить  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  та  $\text{CuO}$  при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  13,00-14,00;  $(\text{BaO}+\text{CaO})$  2,00-8,00;  $\text{B}_2\text{O}_3$  13,00-18,00;  $\text{SiO}_2$  50,00-52,50;  $(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2+\text{CoO}+\text{CuO})$  8,0-14,0;  $\text{CaF}_2$  3,50-4,50;  $\text{ZrO}_2$  0,01-2,50.

---

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601