УКРАЇНА

(19) UA (11) 16269 (13) U

(51) МПК
C03C 8/02 (2006.01)
C03C 8/12 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

ОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під відповідальність власника патенту

(54) ҐРУНТОВА ФРИТА ДЛЯ ЕЛЕКТРОСТАТИЧНОГО НАНЕСЕННЯ

(21) 2004021294
(22) 23.02.2004
(24) 15.08.2006
(46) 15.08.2006, Бюл. № 8, 2006 р.
(72) Брагіна Людмила Лазарівна, Чепурний Анатолій Данилович, Шалигіна Оксана Володимирівна, Резнікова Вікторія Вадимівна, Воронов Геннадій Костянтинович, Берднік Ірина Валентинівна
(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"
(57) Ґрунтова фрита для електростатичного нанесення, що містить оксиди кремнію, бору, оксиди натрію, літію, діоксид титану, оксиди кальцію, марганцю, нікелю та фториди, яка **відрізняється** тим, що вона додатково включає оксиди барію, кобальту, міді, заліза та кремнефтористий натрій при наступному співвідношенні компонентів, мас.%:

SiO_2	46,0-55,0
B_2O_3	9,0-15,0
(Na_2O+Li_2O)	12,0-20,5
TiO_2	2,5-7
(CaO+BaO)	5-8,5
$(MnO_2+Fe_2O_3)$	2-6,5
(NiO+CoO+CuO)	1,2-4,8
Na_2SiF_6	3-6,5.

1

Корисна модель відноситься до складів склоемалей для сучасної технології двошарового емалювання з одним випалом виробів з тонколистової маловуглецевої вітчизняної сталі при використанні електростатичного порошкового способу нанесення емалевих шарів і може бути використаний при виробництві побутової техніки.

Технологія, що використовується в теперішній час для захисту сталевих виробів побутового та технічного призначення, включає нанесення шлікерним (мокрим) способом емалевого ґрунтового шару, його послідовне сушіння та випал при температурі 850-870°С. Потім на випалений ґрунт наносять шлікер покривної емалі, висушують та випалюють при 840°С. Ця схема емалювання пов'язана зі значними трудо- та енерговитратами і не забезпечує високу якість цих виробів через наявність у складі емалевих шлікерів води та глини, що призводить до утворення дефектів в покриттях під час випалу.

В останній час в Україні набуває поширення новітня технологія нанесення емалевих покриттів в електростатичному полі високої напруги, суть якої полягає у тому, що негативно заряджені частки емалі при напрузі 40-90кВ осідають на поверхні металевого виробу, який є анодом. Найбільшого економічного ефекту дозволяє досягти комбінація вказаного способу нанесення з технологією "2 шари - 1 випал", яка передбачає послідовне нанесення ґрунтового та покривного шарів емалі та наступний одноразовий випал отриманого покриття при температурах 800-820°С. Поєднання двошарового емалювання з одноразовим випалом та електростатичним порошковим нанесенням приводить до суттєвого зниження трудо- та енерговитрат, дозволяє повністю автоматизувати технологічний процес, забезпечити високу якість емальованої продукції та майже повне використання емалевих порошків (до 99%), покращує екологічний стан на підприємстві.

Важливим для досягнення позитивного результату при використанні вказаного способу емалювання є оптимізація властивостей склофрит, які повинні бути легкотопкими і при цьому мати високий питомий електроопір, режимів їх нанесення та одноразового випалу, а також вибір металу для емалювання. За кордоном для даного способу використовують безвуглецеві, маловуглецеві та мікролеговані сталі, які відрізняються однорідною структурою та хімічним складом, високою якістю поверхні стального листа.

Завдяки цим параметрам вони характеризуються малою здатністю до утворення дефекту "риб'яча луска" та інших дефектів емалевого покриття, викликаних газовими реакціями в процесі його випалу.

В умовах емалювальних підприємств України використовуються вітчизняні маловуглецеві сталі

(19) UA (11) 16269 (13) U

марок 08кп, 08пс, 08Ю, виробництва металургійних комбінатів ім. Ілліча (м. Маріуполь) та "Запоріжсталь", які за властивостями у значній мірі поступаються закордонним. Отримання якісного покриття на виробах із вказаних марок сталей можливе за рахунок варіювання хімічного складу і властивостей ґрунтової та покривної емалей, що дозволить керувати процесом дифузії газової фази при їх сумісному випалі, і таким чином уникнути утворення дефектів двошарового покриття.

Відомі розробки в галузі створення легкотопких ґрунтових емалей для побутових виробів з листових маловуглецевих сталей типу 08кп. Так, наприклад, склад ґрунтової емалі для такої сталі наступний, мас.%: SiO_2 34-37; Al_2O_3 4-6; B_2O_3 18-22; Na_2O 23-25,5; TiO_2 1,4-2,5; P_2O_5 1,9-2,3; Fe_2O_3 4,5-5; MnO_2 5-6; Co_2O_3 1,4-1,6; NiO 0,7-0,9 [1]. Однак ця емаль призначена для традиційної технології емалювання і має низькі значення питомого електроопору, що не дозволяє наносити її електростатичним способом.

Відомі розробки в галузі створення ґрунтових емалей для електростатичного порошкового (або сухого) нанесення за режимом "2 шари - 1 випал". Так, наприклад, відома емаль для сталі, яка вміщує, %: SiO_2 30-55; B_2O_3 5-25; P_2O_5 0-10; Al_2O_3 0-12; Li_2O 0-3; Na_2O 5-25; K_2O 0-20; CaO 0-20; BaO 0-25; ZnO 0-10; MgO 0-10; TiO_2 0-10; ZrO_2 0-10; PbO 0-5; FeO 0-10; Fe_2O_3 0,5-10; MnO 0-10; NiO 0,5-10; CuO 0-5; CdO 0-5; Sb_2O_3 0,4-10; MoO_3 0-10; F_2 0-6 [2]. Вона, придатна для електростатичного нанесення і має низьку схильність до утворення дефекту "риб'яча луска". Однак ця ґрунтова емаль вміщує завелику кількість компонентів, серед яких присутні дуже токсичні й до того ж дефіцитні і багатокоштовні оксиди кадмію, стібію, свинцю, молібдену, що суперечить існуючим в Україні санітарно-екологічним вимогам до емальованої апаратури.

Найбільш близькою за технічною сутністю та запропонованим технічним вирішенням є склад ґрунтової емалі для електростатичного порошкового нанесення на сталь, яка вміщує, %: SiO_2 30-45; Al_2O_3 1,5-3; B_2O_3 16-20; P_2O_5 0,5-1,5; TiO_2 1-2; CaO 5-7; Na_2O 16-20; K_2O 0,2-4; Li_2O 1-2; NiO 1,5-4; MnO 1-3,5; CaF_2 5-8 [3]. Вона характеризується відсутністю токсичних компонентів, низькими значеннями температури випалу (800-820°С), що дуже важливо для реалізації режиму «2 шари - 1 випал». Але при використанні для емалювання виробів з вітчизняної сталі покриття з неї мають недостатню міцність зчеплення зі сталлю та схильність до утворення дефекту "риб'яча луска". Крім того, вона має надмірно широкий інтервал випалу покриття, що ускладнює її використання при емалюванні виробів з тонколистової сталі за згаданим режимом.

В основу корисної моделі покладено завдання - розробити склад легкотопкої ґрунтової фрити для електростатичного порошкового нанесення за режимом «2 шари - 1 випал» на сталь 08кп, який забезпечив би високий електричний опір порошків емалі та безперешкодну дифузію газової фази при випалі двошарового покриття. При цьому отримане покриття повинне мати інтервал випалу не більше 80°,'високу (не нижче 4-5 балів за ДСТУ 3276-95 "Посуд сталевий емальований") міцність зчеплення зі сталлю марки 08кп, відсутність дефектів та не бути схильним до виникнення дефекту "риб'яча луска".

Поставлене завдання було розв'язано шляхом розробки ґрунтової емалі для електростатичного нанесення, що включає оксиди кремнію, бору, оксиди натрію, літію, діоксид титану, оксиди кальцію, марганцю та нікелю, згідно корисної моделі, вона додатково вміщує, оксиди барію, кобальту, міді, заліза та кремнефтористий натрій при наступному вмісті компонентів, мас.%: SiO_2 46,0-55,0; B_2O_3 9,0-15,0; (Na_2O + Li_2O) 12,0-20,5; TiO_2 2,5-7; (CaO + BaO) 5-8,5; (MnO_2 + Fe_2O_3) 2-6,5; (NiO + CoO + CuO) 1,2-4,8; Na_2SiF_6 3-6,5.

При цьому покриття із запропонованої фрити, на відміну від найближчого аналога, відрізняється високою міцністю зчеплення зі сталлю 08кп завдяки введенню оксидів кобальту, міді та заліза, що сприяє суттєвому зростанню корозійної активності склорозплаву, та підвищеними значеннями питомого електроопору (ρ_v) й, відповідно, адгезії порошків з металом, що захищається, завдяки введенню оксиду барію. Окрім того, запропоноване співвідношення компонентів забезпечило відсутність дефектів в двошаровому покритті грунт-покрівна емаль, у тому числі "риб'ячої луски" за рахунок скорочення інтервалу топкості ґрунтової фрити. До того ж запропоноване співвідношення BaO та CaO обумовило наявність полікатіонного ефекту, що відповідає за покращення згаданих електричних властивостей фрити.

В лабораторних умовах було виготовлено 7 складів запропонованої емалі, два склади за вказаними межами та, для порівняння, склад емалі - найближчого аналогу, які наведено в таблиці 1. Фрити готували за традиційною технологією, яка включає: шихтування сировинних матеріалів, варку у корундових тиглях при температурі 1180-1200°С протягом 1 години, грануляцію склорозплаву здійснювали у воді, помел - у фарфоровому млині до проходу крізь сито №061. Одержані порошки наносили на зразки зі сталі 08кп і випалювали як одношарові покриття при температурах 800-820°С.

Двошарові покриття одноразового випалу при цих температурах отримували при використанні тих же ґрунтових фрит та білої покривної титанової емалі для електростатичного нанесення. Товщина ґрунтових покриттів складала 60-100мкм, двошарових покриттів 150-225мкм.

Визначали адгезію порошків ґрунтових емалей до сталі 08кп за ТІ 7Р 1538 І, розробленої ВАТ «Азовмаш» (Маріуполь), їх питомий електроопір вимірювали з використанням тераометра Е 6-13А, міцність зчеплення покриттів зі сталлю 08кп - за ДСТУ 3276-95 "Посуд сталевий емальований", наявність дефектів в двошарових покриттях оцінювали візуально, інтервал топкості фрит визначали на приладі конструкції Новочеркаського політехнічного інституту. Наявність дефектів у випаленому емалевому шарі оцінювали за наступною шкалою: 1 бал - спостерігається значна кількість дефектів; 2 бали - присутні окремі дефекти; 3 бали - незначна кількість дефектів; 4 бали - дефекти відсутні. Показники цих властивостей, наведені

в таблиці 2, свідчать, що введення оксиду барію при наявності у складі фрит оксиду кальцію в запропонованому співвідношенні призводить до підвищення питомого електроопору у порівнянні з найближчим аналогом з $3 \cdot 10^7$Ом·м до $8 \cdot 10^9$Ом·м та адгезії порошку до сталі з 84% до 94%. При цьому покриття на основі синтезованих фрит характеризуються міцністю зчеплення на вигин до 4-5 балів завдяки введенню CoO, CuO та Fe_2O_3, а також скороченим інтервалом топкості (до 74°С), що обумовлює якісні показники випаленого двошарового покриття (табл. 2).

Введення до складу емалі Na_2SiF_6 в кількості 3,0-6,5мас.% при запропонованому співвідношенні основних компонентів необхідне для забезпечення пористої структури покриття, що випалюється, при температурах найбільш інтенсивного газовиділення - 380-600°С, що обумовлює зменшення кількості дефектів.

Відхилення від заданих меж вмісту компонентів призводить до зниження адгезії та питомого електроопору порошків, зниження міцності зчеплення покриттів зі сталлю, а також до утворення значної кількості дефектів у покривному шарі при реалізації двошарового емалювання з одним випалом.

Реалізація корисної моделі у виробництві дозволить одержати високоякісні емалеві покриття на деталях побутової техніки з вітчизняних маловуглецевих сталей, наприклад, газових та електроплит за рахунок відмови від багатокоштовних імпортних фрит та переходу до одноразового випалу ґрунтового та покривного емалевих шарів.

Це підтвердилось при проведенні дослідно-промислових випробувань розробленої фрити в умовах ВАТ «Азовмаш».

Джерела інформації

1. Пат. 2020136 Россия, МКИ[6] C03C8/08 / Фритта грунтовой эмали для нанесения стали / В.Я.Иоффе, Л.В.Волошина, Д.Ф.Ушаков и др. (Россия). - №4893962/33; Заявл. 25.12.90; Опубл. 30.09.94, Бюл. №18. - 5с.

2. Пат. 131174 ПНР, МКИ C03C7/04 / Эмаль для стали / Вишорек И., Мойца С., Глагла Т. и др. (ПНР). - №2341324; Заявл. 07.12.81; Опубл. 30.11.85, Бюл. №19. - 5с.

3. А.с. 222875 ЧССР, МКИ C03C7/02 / Фритта грунтовой эмали для сухого нанесения в электростатическом поле / Душанек А., Араслин С. (ЧССР). - №2737-81; Заявл. 10.04.81; Опубл. 15.03.86, Бюл. №2. - 4с.

Таблиця 1

Оксидний склад	Найближчий аналог	За межами	1	2	3	4	5	6	7	За межами
SiO_2	40,0	45,0	47,3	48,0	49,0	50,0	53,0	54,0	55,0	56,0
B_2O_3	18,0	20,0	12,0	13,0	14,0	12,0	15,0	10,0	9,5	8,0
Al_2O_3	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P_2O_5	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaF_2	6,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na_2SiF_6	-	8,5	4,0	3,0	4,0	4,0	6,5	3,5	3,0	2,0
TiO_2	1,0	2,0	7,0	5,0	3,0	7,0	1,25	2,5	6,0	8,0
Na_2O	18,0	10,5	14,5	15,0	17,0	14,5	13,75	16,5	15,5	21,0
K_2O	3,0									
Li_2O	1,5									
CaO	5,0	4,0	8-2	4,0	6,0	7,0	5,0	4,5	8,0	3,0
BaO	-									
NiO	2,0	2,0	2,0	4,0	4,0	2,5	3,25	4,0	1,5	1,0
CuO	-									
CoO	-									
Fe_2O_3	-	8,0	5,0	4,0	3,0	3,0	2,25	5,0	1,5	1,0
MnO_2	2,5									

Таблиця 2

Властивості	Найближчий аналог	За межами	1	2	3	4	5	6	7	За межами
Адгезія, %	81,0	83,0	85,0	88,0	87,0	94,0	92,0	84,0	86,0	80,0
Питомий електроопір, Ом·м	$3 \cdot 10^7$	$7,4 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^8$	$8 \cdot 10^9$	$3,9 \cdot 10^7$	$6,3 \cdot 10^8$	$4,7 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^8$
Міцність зчеплення покриття з металом, бал	3-4	3	4	4	4-5	5	4-5	4	4-5	4
Інтервал топкості ($t_н$-$t_к$), °С	590-723	620-722	615-727	640-743	620-739	638-712	621-733	626-747	624-720	629-752
Наявність дефектів, бал	1	2	3	4	4	4	4	3	3	1

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська Підписне Тираж 26 прим.

Міністерство освіти і науки України
Державний департамент інтелектуальної власності, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

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