



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 54547

(13) C2

(51) 7 C03C8/02,

C03C8/12,

C23D5/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) ЕМАЛЬ ДЛЯ ЕЛЕКТРОСТАТИЧНОГО НАНЕСЕННЯ

1

2

(21) 2000031736

(22) 28 03 2000

(24) 17 03 2003

(46) 17 03 2003, Бюл. №3, 2003 р

(72) Брагіна Людмила Лазарівна, Ющенко Костянтин Андрійович, Бердник Ірина Валентинівна, Борисов Юрій Сергійович, Воронов Геннадій Костянтинович, Резнікова Вікторія Вадимівна, Сініцин Петро Миколайович, Соболь Наталія Петрівна

(73) ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(56) UA 27465 C, 15 09 2000

UA 27113 C, 28 02 2000

US 5512521 A, 30 04 1996

(57) Емаль для електростатичного нанесення, що

містить оксиди кремнію, бору, натрію, калію, алюмінію, марганцю, яка відрізняється тим, що додатково містить діоксид титану, фторид кальцію і оксид хрому при такому співвідношенні компонентів, мас %

SiO ₂	40,5-45,0
B ₂ O ₃	16,5-20,0
Na ₂ O	10,0-15,0
K ₂ O	4,0-6,5
Al ₂ O ₃	1,0-3,0
MnO ₂	1,5-3,0
TiO ₂	16,0-18,0
CaF ₂	2,0-4,0
Cr ₂ O ₃	0,1-0,3

Запропонований винахід відноситься до складів склоемалей для захисту від корозії, надання особливих експлуатаційних та декоративних властивостей виробам з маловуглецевої сталі і може бути використаний при виробництві побутової техніки електричних та газових плит, холодильників, архітектурних деталей та інше

Технологія, що використовується в теперішній час для виробництва сталевих емальованих виробів побутового та технічного призначення, включає нанесення емалевих покриттів шпінкерним (мокрим) способом. При цьому спочатку металевий виріб покривають шаром ґрунтової емалі, який висушують та випалюють, а потім на нього наносять покривну емаль, яку теж висушують та випалюють, що пов'язано із значними трудо- та енерговитратами.

Одержання емалевих покриттів за шпінкерною технологією пов'язано з наявністю в шпінкері води та глини, що призводить до утворення в покриттях хиб (пухирів, тріщин, тощо) під час випалу.

В багатьох країнах, а в останній час і в Україні, все більше використовується новітня технологія нанесення емалевих покриттів в електростатичному полі. При напрузі 70 - 100кВ заряджені частки емалі осідають на поверхні металевого виробу, який є заземлений. При цьому здійснюється послі-

довне нанесення порошків ґрунтової та покривної емалі з послідовним одноразовим випалом покриття в цілому. Цей режим отримав найменування "2 шару/1 випал". Використання цієї технології призводить до різкого зниження трудо- та енерговитрат, повної автоматизації виробничих операцій, високої якості емальованої продукції, майже повному використанню емалевих порошків та покращенню екологічного стану на підприємстві.

Відомі розробки в галузі створення переважно ґрунтових та білих покривних емалей для електростатичного порошкового (або сухого) нанесення за режимом 2 шару/1 випал. Так, наприклад, відомий склад емалі для електростатичного порошкового нанесення на сталь, яка може бути використана як покривна або ґрунтова та вміщує, % SiO₂ 49,1 - 56,2, B₂O₃ 6,6 - 14,8, TiO₂ 0 - 3,6, Na₂O 9 - 13,5, K₂O 0,5 - 14,2, MnO₂ 0 - 0,4, Al₂O₃ 0,14 - 1,6, Fe₂O₃ 6,6 - 10,5, P₂O₅ 0 - 1,2, Li₂O 0 - 1,8, CaO 0 - 4,2, NiO 2,4 - 4,4, CuO 0 - 2,3, F₂ 0 - 1. При цьому (K₂O+Li₂O)(HNa₂O) становить 13,9 - 25,3 [1]. Однак ця емаль призначена для одержання покриття чорного кольору та вміщує велику кількість компонентів.

Відомий також склад емалі бежевого кольору, яка вміщує, % SiO₂ 20 - 29,1, Al₂O₃ 0,1 - 16,0, B₂O₃ 15,5 - 17,3, P₂O₅ 5,6 - 6,0, TiO₂ 6,6 - 15,0, CaO 1,8 - 5,6, Na₂O 16 - 17, MgO 2,0 - 3,3, Cr₂O₃ 1,3 - 1,8,

(13) C2

(11) 54547

(19) UA

Fe_2O_3 1,6 - 1,9, ZnO 3,8 - 8,8 [2] Однак ця емаль призначена для традиційного шпикерного нанесення і не може бути використана для електростатичного способу через низький електричний опір

Найбільш близькою за технічною сутністю та запропонованим технічним вирішенням є емаль для електростатичного нанесення, яка вміщує, % SiO_2 36 - 40, B_2O_3 12 - 16, Na_2O 7 - 9, K_2O 7 - 9, Al_2O_3 0 - 4, P_2O_5 0 - 1, ZrO_2 5 - 10, CaO 4 - 6, BaO 4 - 6, CoO 1, NiO 1, MnO_2 0 - 2, CuO 0 - 2, F_2 0 - 1 [3] Вона характеризується високим електричним опором. Однак ця властивість емалі забезпечується завдяки наявності в ній дорогісінних і дефіцитних оксидів кобальту та нікелю і токсичних сполук барію. При цьому вона утворює покриття темно-коричневого, а не бежевого кольору.

В основу винаходу покладено завдання - розробити склад емалі для електростатичного нанесення, який при меншій в порівнянні з прототипом кількості компонентів та при відсутності багатокорислових і токсичних компонентів забезпечив би високий електричний опір порошків емалі та бежевий колір одержаного покриття.

Поставлене завдання було розв'язано шляхом розробки емалі для електростатичного нанесення, що включає оксиди кремнію, бору, натрію, калію, алюмінію, марганцю і відрізняється тим, що вона додатково вміщує діоксид титану, фторид кальцію і оксид хрому при наступному співвідношенні компонентів, % SiO_2 40,5 - 45,0, B_2O_3 16,5 - 20,0, Na_2O 10,0 - 15,0, K_2O 4,0 - 6,5, Al_2O_3 1,0 - 3,0, TiO_2 16,0 - 18,0, MnO_2 1,5 - 3,0, CaF_2 2,0 - 4,0, Cr_2O_3 0,1 - 0,3.

Запропонований склад забезпечує виконання

основних умов для одержання якісного покриття за режимом "2 шару/1 випал" при електростатичному нанесенні на сталь питомий електроопір порошків емалі без спеціальних гідрофобних плівок не нижче 10^8 Ом м , температурний інтервал випалу $800 - 820^\circ\text{C}$. При цьому покриття відрізняється хімічною стійкістю не нижче класу А і бежевим кольором, що дає змогу використати його при виготовленні високоякісних виробів побутового призначення.

Оксид хрому сумісно з оксидом марганцю в запропонованих межах як оксиди перехідних металів підвищують питомий електроопір порошків емалі, завдяки чому покращується їх адгезія до металу і знижується робоча напруга нанесення цих порошків. Вони також забезпечують механізм іонного забарвлення запропонованої емалі за рахунок сольватаційної взаємодії іонів хрому та марганцю із скломатрицею. При цьому досягається висока укривістість та рівномірне забарвлення покриття в бежевий колір.

Уведення діоксиду титану в емаль, згідно з винаходом, в межах, що запропоновані, забезпечує інтенсивне глушіння покриття при випалі при $800 - 820^\circ\text{C}$, а домішка Cr_2O_3 в згаданій вище кількості забезпечує кристалізацію TiO_2 у вигляді рутилу, що необхідно для одержання бежевого кольору покриття.

Уведення до складу емалі фториду кальцію в кількості 2,0 - 4,0% при запропонованому співвідношенні останніх компонентів необхідне для забезпечення розтікання розплаву емалі та її змочувальної здатності ($\Theta=15-20^\circ$ град, в межах температур $800 - 820^\circ\text{C}$).

Таблиця 1

Оксидний склад	За межами	1	2	3	4	5	6	7	8	9	За межами	Прототип
SiO_2	34,95	40,5	41,0	41,5	42,0	42,5	41,0	43,5	43,0	43,0	46,0	39,0
B_2O_3	15,0	16,5	17,0	17,5	18,0	17,5	19,0	18,5	19,0	18,0	21,0	16,0
Na_2O	17,0	15,0	13,5	13,0	12,5	12,0	11,5	10,0	10,5	10,0	8,0	9,0
K_2O	8,0	6,5	6,0	5,5	4,6	4,5	4,0	4,0	4,0	4,0	2,0	9,0
Al_2O_3	4,0	1,8	2,5	2,2	2,2	2,0	1,5	1,5	1,0	1,0	0,5	4,0
TiO_2	19,0	16,0	16,1	16,0	16,0	16,25	18,0	17,2	16,95	16,7	13,0	ZrO_2 -8,0
CaF_2	1,0	2,1	2,0	2,05	2,5	3,0	3,0	2,5	3,5	4,0	5,0	CaO -5,0
MnO_2	1,0	1,5	1,75	1,75	2,0	2,0	1,75	2,5	1,75	3,0	4,0	0,5
Cr_2O_3	0,05	0,1	0,15	0,2	0,2	0,25	0,25	0,3	0,3	0,3	0,5	CoO -1,0 NiO -1,0 P_2O_5 -0,5 BaO -5,0
Властивості												
Адгезія сухо-го порошку до металу, %	75,0	80,0	84,5	83,0	86,7	90,0	91,5	88,1	92,0	90	78,0	91,0
Укривістість, мкм	300	200	190	180	184	188	176	178	180	175	270	176
Питомий електричний опір, $\text{px}10^8 \text{ Ом м}$	1,5	4,8	6,0	5,0	6,6	8,2	8,7	7,5	9,0	8,4	1,8	8,8
Колір	сіро-коричн	бежевий	бежевий	бежевий	бежевий	бежевий	бежевий	бежевий	бежевий	бежевий	темно-коричн	темно-коричн
Хімічна стійкість, клас	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A

В лабораторних умовах було виготовлено 9 складів запропонованої емалі, два складу емалі за вказаними межами та, для порівняння, склад емалі-прототипу. Емаль готували за традиційною технологією приготування, що включає шихтування

сировинних матеріалів та варку емалевої фрити у корундових тиглях при температурі 1250°C впродовж 1 години. Помел здійснювали у вібромліній з одночасним зволоженням її зернин полісилоксаном. Розмір зернин після помелу знаходився в

межах 10 - 40мкм. Одержані порошки наносили електростатичним методом на зразки із сталі 08КП поверх шару ґрунтової емалі з послідовним одно-разовим випалом обох шарів при температурі 800 - 820°C в електричній печі. На одержаних зразках визначали якість покриттів: колір, хімічну стійкість пробою на пляму за міждержавним стандартом ГОСТ 10798-93 "Плити газові побутові", укривістість, тобто мінімальну товщину покриття після випалу, при якій зберігалася їх суцільність та однокольоровість. Крім того, визначали адгезію емалевих порошоків до металу та їх питомий електроопір. Показники цих властивостей зведені в таблицю 1. З неї видно, що запропонований склад емалі при вмісті в

ьому оксидів титану, хрому та фтористого кальцію, а також завдяки сумісній присутності двох іонних барвників-катионів перехідних металів - хрому та марганцю забезпечує стійкий бежевий колір покриттів, їх хімічну стійкість не нижче класу "А", достатню укривістість, а також високі значення

питомого електроопору та пов'язаної з ним адгезії порошоків емалі.

Порівняння з прототипом свідчить, що запропонована емаль, незважаючи на відсутність в її складі багатокіштовних, дефіцитних оксидів кобальту і нікелю, токсичного оксиду барію та значно меншу кількість компонентів має такий же високий рівень фізико-хімічних властивостей, як і прототип, та ще й відповідає меті винаходу - одержання з неї покриттів бежевого кольору.

Відхилення від заданих меж вмісту компонентів призводить до зниження адгезії, питомого електроопору порошоків та класу хімічної стійкості, включаючи зміну кольору покриттів до темно-коричневого.

Реалізація винаходу у виробництві дозволить одержати високоякісні бежеві емалеві покриття без використання дефіцитних матеріалів та при суттєвому зниженні собівартості продукції побутового призначення.