



УКРАЇНА

(19) UA (11) 44973 (13) U
(51) МПК (2009)
C03C 8/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СКЛОЕМАЛЕВА ФРИТА ПОДВІЙНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

1

2

(21) u200903775

(22) 17.04.2009

(24) 26.10.2009

(46) 26.10.2009, Бюл.№ 20, 2009 р.

(72) БРАГІНА ЛЮДМИЛА ЛАЗАРІВНА, ШАЛИГІНА
ОКСАНА ВОЛОДИМИРІВНА, ПОКРОЄВА ЯНА
ОЛЕКСАНДРІВНА, ВОРОНОВ ГЕНАДІЙ КОСТЯН-
ТИНОВИЧ(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"(57) Скломалева фрита подвійного призначення, що містить оксиди Na_2O , K_2O , CaO , B_2O_3 , SiO_2 , Fe_3O_3 , MnO_2 , NiO , CuO та F, яка відрізняється тим, що додатково містить оксиди кобальту CoO та барію BaO при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ 12,0-28,0; $(\text{CaO}+\text{BaO})$ 1,1-11,6; B_2O_3 11,0-28,0; SiO_2 36,0-52,0; $(\text{Fe}_3\text{O}_3+\text{MnO}_2+\text{NiO}+\text{CoO}+\text{CuO})$ 0,5-12,5, F 0-4,0, при цьому $(\text{CoO}+\text{NiO})$ 0,5-1,2.

Корисна модель відноситься до складів склоемалевих фрит для технології порошкового електростатичного нанесення на деталі з тонколистової маловуглецевої сталі і може бути використана при виробництві побутової техніки.

В останній час, як в Україні, так і за її межами при виробництві побутової техніки з емальованими деталями використовується технологія електростатичного нанесення склоемалевих порошоків в полі високої напруги 40 - 90 кВ. Широке впровадження цієї технології обумовлене найбільшим комплексом переваг, а саме практично повною автоматизацією, енергоресурсозбереженням та високою екологічністю технологічного процесу за рахунок виключення операції сушки та спрощення підготовки поверхні металу перед емальюванням, безвідходністю: використання емалевого порошку до 99 % за рахунок можливості його повторного використання.

При виробництві плоских деталей побутової техніки використовують ґрунтові та покривні емалі. Призначення ґрунтових емалей полягає у забезпеченні міцності зчеплення двошарового покриття зі сталлю, а покривних емалей - надання виробу певних декоративних та експлуатаційних властивостей, а саме кольору, блиску, хімічної та термічної стійкості. Для захисту внутрішньої поверхні духових шаф газових та електроплит використовують так звані безґрунтові емалі, які поєднують властивості ґрунтових та покривних емалей.

Перелік найважливіших вимог емальовальних підприємств, що випускають побутову техніку в сучасних економічних умовах, включає: максимальну уніфікацію обладнання та мінімізацію кількості технологічних операцій, енерго- та ресурсозбе-

реження, зниження вартості емалевої фрити за рахунок виключення зі складу вартісних компонентів при забезпеченні високої якості емалевого покриття та як наслідок конкурентоздатності готової продукції. Це обумовило актуальність розробки складу склоемалевої фрити подвійного призначення, яка за своїми фізико-хімічними та технологічними властивостями відповідає вимогам до ґрунтової та безґрунтової емалі. Емалеві фрити для технології порошкового електростатичного нанесення повинні характеризуватися підвищеними значеннями власного питомого електроопору - $\rho_v \geq 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{м}$. У зв'язку з вимогами енергозбереження необхідно забезпечити легкоплавкість емалевих фрит з температурою випалу покриттів з них $\leq 820^\circ\text{C}$.

Метою даної корисної моделі є розробка складу вказаної фрити подвійного призначення з наступними властивостями: значення власного питомого електроопору емалевої фрити $\rho_v \geq 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, температурний інтервал випалу покриття - $780-820^\circ\text{C}$, хімічна стійкість покриття - клас А, міцність зчеплення емалевого покриття з металевою основою - 4-5 балів (ДОСТ 24405), чорний колір та блиск покриття.

Відомі розробки в галузі створення легкоплавких ґрунтових фрит для електростатичного нанесення на сталеві деталі побутових виробів. Так, наприклад, склад ґрунтової емалі для вказаної технології, мас. %: SiO_2 46,0-55,0; B_2O_3 9,0-15,0; $(\text{Na}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$ 12,0-20,5; TiO_2 2,5-7,0; $(\text{CaO}+\text{BaO})$ 5,0-8,5; $(\text{MnO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 2,0-6,5; $(\text{NiO}+\text{CoO}+\text{CuO})$ 1,2-4,8; Na_2SiF_6 3,0-6,5 [1]. Але наведений склад склоемалевої фрити призначений лише для викорис-

(19) UA (11) 44973 (13) U

тання її в якості ґрунту для одержання двошарових покриттів з однократним випалом. Це забезпечується певними реологічними і фізико-хімічними властивостями даної фрити. Ці властивості забезпечують формування порової структури ґрунтового шару, яка обумовлює вільний вихід газової фази при випалі двошарового покриття. Але саме це не дозволяє використовувати вказану фриту в якості безґрунтового хімічностійкого покриття.

Відомі розробки в галузі створення безґрунтових фрит для захисту сталевих виробів. Так наприклад, відома безґрунтова фрита, яка вміщує, мас. %: SiO_2 57,0-65,0; V_2O_3 8,1-10,1; TiO_2 2,0-4,0; Na_2O 13,2-14,8; K_2O 2,4-3,3; CaO 2,4-3,2; Na_3AlF_6 1,4-3,0; P_2O_5 1,0-1,8; CoO 0,3-0,8; NiO 0,9-1,5; Cr_2O_3 0,5-1,3; V_2O_5 0,6-1,4 [2]. Безґрунтове покриття з цієї фрити має високу хімічну стійкість, блиск, достатню міцність зчеплення з металевою основою. Але температура випалу покриття з цієї фрити знаходиться в межах 840-900°C, що не відповідає сучасним вимогам до енергозбереження в емальовальному виробництві. Ця фрита характеризується низьким значенням власного питомого електроопору $\rho_v \leq 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, що виключає можливість нанесення порошоків з неї за електростатичною технологією. Крім того, до складу наведеної фрити входять токсичні та вартісні компоненти, зокрема Cr_2O_3 та V_2O_5 .

Найбільш близькою за технічною сутністю та запропонованим технічним вирішенням є чорна емалева фрита подвійного призначення, яка може бути використана для одержання за технологією порошкового електростатичного нанесення ґрунтового та безґрунтового покриттів. Склад цієї фрити, мас. %: Na_2O 9,0-13,5; K_2O 0,5-14,2; V_2O_3 6,6-14,8; F_3O_3 6,6-10,5; SiO_2 49,1-56,2; NiO 2,4-4,4; Li_2O 0-1,8 при сумарному вмісті лужних оксидів ($\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) 13,9-25,3; фрита також вміщує принаймні один із компонентів Al_2O_3 0-1,2; P_2O_5 0-1,2; TiO_2 0-3,6; CuO 0-2,3; MnO_2 0-0,4; CaO 0-4,2; F 0-1,0 [3]. Покриття з даної фрити одержуються при температурному інтервалі випалу 810-850°C та характеризується високою хімічною стійкістю, термостійкістю, чорним кольором та блиском. Але достатня міцність зчеплення покриття з маловуглецевою сталлю забезпечується лише при температурі випалу покриття 850°C, що не відповідає сучасним вимогам до енерго- та ресурсозбереження в технологіях виробництва емальованих деталей побутової техніки. Крім того, дана фрита вміщує значну кількість оксиду нікелю NiO 2,4-4,4 мас. %, що за новими європейськими екологічними нормами жорстко регламентується та є недопустимим в емалевих покриттях, які мають контакт з харчовими продуктами. Також важливо відзначити, що високий вміст оксиду нікелю NiO значно підвищує вартість емалевої фрити. Вміст оксиду заліза F_3O_3 в такій значній кількості 6,6-10,5 мас. % робить ймовірним утворення кристалічної фази при випалі покриття, що є недопустимим для легкоплавких ґрунтових емалей.

В основу даної корисної моделі покладено завдання - розробка складу легкоплавкої склоемалевої фрити подвійного призначення для електростатичного порошкового нанесення на деталі

побутової техніки із тонколистової маловуглецевої сталі та одержання як ґрунтового так і безґрунтового покриття з неї. Така фрита повинна характеризуватися наступними властивостями: температурний інтервал випалу покриття - 780 - 820°C; висока корозійна активність емалевого розплаву у вказаному інтервалі температур, що обумовить достатню міцність зчеплення (4-5 балів за ДОСТ 24405) готового емалевого покриття з маловуглецевою сталлю; значення власного питомого електроопору порошоків фрити $\rho_v \geq 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ для забезпечення адгезії тонкодисперсних порошоків до сталевих деталей $\geq 75\%$ при технології електростатичного нанесення емалевих шарів, хімічною стійкістю - клас А, блиском та чорним кольором покриття. Крім того, враховуючи сучасні екологічні та економічні вимоги, важливим було виключити зі складу фрити або мінімізувати кількість шкідливих, токсичних та вартісних компонентів.

Поставлене завдання було розв'язане шляхом розробки емалевої фрити для електростатичного нанесення, що включає оксиди кремнію, бору, оксиди лужних та лужноземельних металів, оксиди металів змінної валентності та фторвміщуючий компонент при наступному співвідношенні, мас. %: SiO_2 36,0-52,0; V_2O_3 11,0-28,0; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 12,0-28,0; $(\text{CaO} + \text{BaO})$ 1,1-11,6; $(\text{Fe}_3\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{NiO} + \text{CoO} + \text{CuO})$ 0,5-12,5, F 0-4,0 при цьому $(\text{CoO} + \text{NiO})$ 0,5-1,2; для підвищення хімічної стійкості емалевого покриття фрита також вміщує принаймні один із компонентів Al_2O_3 0-8,0; TiO_2 0-7,0; з метою підвищення власного питомого електроопору та легкоплавкості фрити додатково вміщує оксид барію BaO .

Необхідно відзначити, що запропонований склад емалевої фрити подвійного призначення на відміну від найближчого аналога, не містить оксид літію Li_2O та вміщує мінімальну кількість оксидів зчеплення $\text{CoO} + \text{NiO}$, що надзвичайно важливо в економічному аспекті, так як це найбільш вартісні компоненти у складі фрити.

Безґрунтове та ґрунтове емалево покриття із запропонованої фрити характеризується високою міцністю зчеплення з тонколистовими маловуглецевими сталями як вітчизняного виробництва - 08кп та 08пс, так і закордонного - 06ФБЮАР, 08ЮР, ECO-steel та ін., яка забезпечується завдяки високій корозійній активності емалевого розплаву при температурі випалу покриття 780 - 800°C.

Тонкодисперсний порошок розробленої емалевої фрити має власний питомий електроопір $\rho_v \geq 10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{м}$, що обумовлює високу електростатичну адгезію до сталевих деталей при його нанесенні в полі високої напруги (50-80 кВ).

Хімічна стійкість емалевого покриття - клас А за ДОСТ 24405. Колір покриття - чорний.

В лабораторних умовах було виготовлено 5 складів запропонованої емалі, два склади за вказаними межами та, для порівняння, склад емалі найближчого аналогу, 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 1100-

1180°C до готовності склорозплаву з наступною грануляцією в воду, сушку фрити. Помел фрити проводили у фарфорових млинах до проходження порошку крізь сито № 061, наносили гідрофобну кремнійорганічну плівку-капсулянт з наступним її запіканням при температурі 180-200°C. Одержані

порошки наносили на зразки із сталей марок 08кп, 08пс, 06ФБЮАР та проводили випал одношарових безґрунтових покриттів при температурі 780 - 800°C. Товщина безґрунтових покриттів знаходилась в межах 80 - 180 мкм.

Таблиця 1

Оксидний склад	Найближчий аналог	За межами	1	2	3	4	5	За межами
SiO ₂	49,1-56,2	45,0	48,3	50,0	50,0	49,5	49,5	51,0
B ₂ O ₃	6,6-14,8	25,0	12,0	23,8	22,0	20,0	20,0	10,0
Na ₂ O	9,0-13,5	10,0	18,0	12,0	12,0	14,0	14,0	19,0
K ₂ O	0,5-14,2							
Li ₂ O	0-1,8	-	-	-	-	-	-	-
CaO	0-4,2	6,5	10,0	4,0	4,0	4,0	4,0	6,5
BaO	-							
Al ₂ O ₃	0-1,2	5,5	5,0	3,0	3,0	3,0	3,0	1,0
TiO ₂	0-3,6	-	-	-	-	-	-	-
CaF ₂	F ₂ 0-1,0	2,0	4,0	5,0	5,0	4,0	3,7	5,5
MnO ₂	0-0,4	1,0	1,5	1,2	3,0	1,5	1,5	0,5
Fe ₂ O ₃	6,6-10,5	3,0	-	-	-	3,7	3,7	4,0
NiO	2,4-4,4	1,0	0,8	0,5	0,5	0,5	0,3	1,5
CoO	-	1,0	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0
CuO	0-2,3	-	-	-	-	-	0,5	-
P ₂ O ₅	0-1,2	-	-	-	-	-	-	-

Двошарові покриття отримували при окремому випалі ґрунтового шару із тих же фрит та білої покривної титанової емалі для електростатичного нанесення. Товщина ґрунтового шару складала 60 - 100 мкм, двошарових покриттів - 1500-280 мкм.

Електростатичну адгезію емалевих порошоків до сталевих деталей визначали за ТІ 7Р1538-І, яка розроблена ВАТ «Азовмаш». Питомий електроопір вимірювали з використанням тераметра Е 6-13А.

До критеріїв якості готового емалевого покриття належать наступні показники: міцність зчеплення з маловуглецевими тонколистовими сталлями - визначали за ДСТУ 3276-95; хімічна стійкість емалевих покриттів - за експрес-методикою «Проба

плямою» за ДОСТ 10798 «Плиты газовые бытовые», яка прийнята на емалювальних виробництвах -ДОСТ 24405; колір покриття порівнювали із зразками шкали RAL K7 - чорний колір № 5004. Показники цих властивостей наведені в таблиці 2.

З урахуванням необхідності енерго- та ресурсозаощадження синтезована склоемалева фрита має знижену температуру варки - 1080-1100°C та температуру випалу 780 - 810°C. Висока адгезія в електростатичному полі 75-85% досягається за рахунок високого питомого електроопору порошоків з капсулянтном - $\rho_v = 10^{12}-10^{13}$ Ом·м із склоемалевою фрити з власним $\rho_v = 10^9-10^{10}$ Ом·м.

Таблиця 2

Властивості	Найближчий аналог	За межами	1	2	3	4	5	За межами
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Електростатична адгезія, %	80	70	85	80	85	90	90	80
Міцність зчеплення покриття зі сталлю, бал	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Температура випалу покриття, °С	810-850	780-800	780-800	780-800	780-800	780-800	780-800	780-800
Власний питомий електроопір фрити ρ_v , (Ом·м)	10^8	10^7	10^9	10^9	10^9	10^{10}	10^9	10^8
Питомий електроопір тонкодисперсних емалевих порошоків з капсулянтном ρ_v , (Ом·м)	10^{11}	10^9	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{13}	10^{12}	10^{10}

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Колір покриття	чорний	чорний	чорно-сірий	чорно-сірий	чорно-сірий	чорний	чорно-коричневий	чорно-коричневий
Хімічна стійкість покриття, клас	A	A	A-B	A	A	A	A	A

Джерела інформації

1. Пат. 16269 Україна, МПК⁷ C03C8/02. Грунтова фрита для електростатичного нанесення /Брагіна Л.Л., Чепурний А.Д., Шалигіна О.В., Резнікова В.В., Воронов Г.К.; заявник і патентовласник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» - № 2004021294; заявл. 23.02.2004; опубл. 15.08.2006, Бюл. №8.

2. А.с. 1694498 ССРС, МКИ⁵ C03C8/08. Фритта для безґрунтового емалевого покриття /С.Н.

Штейнберг, В.Н. Вебер, Т.Н. Заякіна, Г.А. Гальперин (ССРС). - № 4786887/33; заявл. 30.01.90; опубл. 30.11.91, Бюл. № 44.

3. Пат. 5512521 США, United States Patent, МКИ⁶ C03C3/085, C03C8/02. Cobalt-free, black, dual purpose porcelain enamel frit /Dechum Fu, Vernon J.; заявник і патентовласник Bayer Corp. №401,597; заявл. 09.03.95; опубл. 30.04.96, НКИ 501/65.