

*О.В. ШАЛЫГИНА*, канд. техн. наук, научн. сотруду., НТУ «ХПИ»,  
*А.П. ОДИНЦОВА*, бакалавр, НТУ «ХПИ»,  
*Л.Л. БРАГИНА*, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

## **ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРОВНЫХ СВЕТЛОКРАШЕННЫХ СТЕКЛОЭМАЛЕЙ ДЛЯ ПОРОШКОВОЙ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

В статті повідомляється про розробку покривних світлозбарвлених склоемалей для нанесення їх за порошковою електростатичною технологією POESTA. Досліджено їх фізико-хімічні, електричні та плавкісні властивості. Встановлено техніко-експлуатаційні та естетико-декоративні характеристики готових покриттів.

В статье сообщается о разработке покровных светлоокрашенных стеклоэмалей для нанесения их по порошковой электростатической технологии POESTA. Исследованы их физико-химические, электрические и плавкостные свойства. Установлены технико-эксплуатационные и эстетико-декоративные характеристики готовых покрытий.

The article reports about the development of cover a light-colored enamel for applying them on electrostatic powder technology POESTA. Their physic-chemical, electrical and facibilitical properties are studied. The technical-operational and aesthetic and decorative characteristics of the finished coating are established.

**Введение.** В настоящее время в связи с нарастающей конкуренцией среди производителей различной бытовой техники, в частности эмалированных газовых и электрических плит, во многих странах мира большое внимание уделяется усовершенствованию технологий их производства и повышению уровня эксплуатационных, технологических и декоративных характеристик готовых стеклоэмалевых покрытий.

Цель данной работы заключалась в разработке составов покровных светлоокрашенных стеклоэмалей для их нанесения по энергоресурсосберегающей порошковой электростатической технологии, получившей международное название POESTA (Powder Electrostatic Application), на стальные детали бытовой техники, в частности на детали газовых и электрических плит и архитектурно-строительные элементы.

На сегодняшний день в Украине эмалирование бытовых газовых и электрических плит по технологии POESTA проводится на предприятиях ОАО

«Грета» (Дружковский завод газовой аппаратуры) и ОАО «ДЗГиЭБА» (Донецкий завод газовой и электрической аппаратуры, ПАО «Норд»), которые применяют покровные стеклоэмали импортного производства. Это вызвано отсутствием в Украине специальных марок стеклоэмалевых фритт, предназначенных для нанесения их по порошковой электростатической технологии.

POESTA – энергоресурсосберегающая технология электростатического нанесения тонкодисперсных стеклоэмалевых порошков, которая позволяет получать высококачественные покрытия для эффективной антикоррозионной защиты стальных деталей и обеспечения различных эксплуатационных и декоративных характеристик бытовой техники и оборудования: газовых и электроплит, микроволновых печей, баков водонагревателей, пластин теплообменников, архитектурно-строительных элементов и др. [1].

Преимущества технологии POESTA по сравнению с традиционной шликерной:

- практическая безотходность – полная рекуперация стеклоэмалевых порошков;
- уменьшение энергозатрат на 40 % за счет сокращения количества технологических операций;
- автоматизация производственных процессов;
- уменьшение в 2 – 3 раза производственных площадей;
- уменьшение брака готовых изделий с 7 до 1 – 2 %;
- высокий уровень экологичности процесса – отсутствие сточных вод.

Основные проблемы, которые возникают при реализации этой технологии и объясняют отказ многих предприятий от перехода к ней, заключаются в значительных затратах на специальное помольное оборудование для производства тонкодисперсных порошков с гидрофобными капсулянтами, сложные автоматизированные линии, применение фритт и порошков специальных составов [2, 3].

Требования к стеклоэмалевым фриттам, тонкодисперсным порошкам для технологии POESTA и покровным светлоокрашенным покрытиям из них:

- высокие значения собственного удельного электросопротивления порошка  $\rho \geq 10^8$  Ом·м, что обусловлено особенностями технологии POESTA;
- легкоплавкость фритт – температура обжига покрытия  $T = 820 - 830$  °С;
- химическая стойкость (класс А) и термостойкость покрытий – согласно ГОСТ 10798-90, EN 14483-1-9, ISO 28706-2 [4, 5];
- сочетание по плавкостным характеристикам и значениям поверхностного натяжения с грунтовой эмалью;

- постоянство заданных цветовых характеристик готовых покрытий.

**Методика исследований.** В соответствии с задачами нашей работы было выбрано следующее направление исследований:

- выбор фритт-аналогов известных составов и установление их физико-химических характеристик;
- разработка состава стекломатрицы-основы для синтеза светлоокрашенных покровных стеклоэмалей со значениями собственного удельного электросопротивления  $\rho \geq 10^8$  Ом·м и  $T_{\text{обжига}} = 820 - 830$  °С;
- выбор механизма окрашивания стеклоэмалевых покрытий, полученных по порошковой электростатической технологии;
- разработка составов окрашивающих комплексов для получения стеклоэмалевых покрытий, соответствующих показателям Международной классификации цветов RAL 1002, 1034 и 8024;
- получение по технологии POESTA экспериментальных составов покровных стеклоэмалей заданных цветов;
- исследование электрических свойств экспериментальных стеклоэмалевых порошков и плавкостных характеристик стеклофритт;
- выбор марки грунтовой эмали для получения двухслойного покрытия грунт + экспериментальная покровная стеклоэмаль по режиму 2С/2F;
- оценка качества и эксплуатационных свойств полученных экспериментальных покрытий.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** В качестве фритт-аналогов были выбраны покровные стеклоэмали отечественного производства ЭСП-117 (белого цвета) и ЭСП-140 (кремового), которые используют для эмалирования посудных изделий по традиционной шликерной технологии, а также импортные фритты для технологии POESTA: R1525 производства фирм «EpoFrite» (Словения) и EK180102 «Mefrit» (Чехия), составы которых неизвестны, так как являются коммерческой тайной. Из этих фритт были изготовлены тонкодисперсные порошки путем измельчения в фарфоровой ступке до прохождения через сито 063. Установление электрических свойств тонкодисперсных порошков фритт-аналогов проводилось в режиме нагрев-охлаждение 20 – 300 – 20 °С.

Электросопротивление составов R1525 и EK180102 находится в пределах  $\rho = 10^9 - 10^{10}$  Ом·м, а ЭСП-140, покрытие из которого характеризуется требуемым цветовым оттенком, наименьшим значением  $\rho = 1,35 \cdot 10^8$  Ом·м. Установлено, что в качестве основы целесообразно выбрать фритту ЭСП-117,

которая характеризуется значениями собственного удельного электросопротивления  $\rho = 9,3 \cdot 10^9$  Ом·м.

Исследованы плавкостные свойства фритт-аналогов. Полное растекание эмалевого расплава ЭСП-117 происходит уже при 800 °С, о чем свидетельствует график зависимости угла смачивания от температуры. Температура обжига покрытий ЭСП-117 составляет 820 – 830 °С.

На основе выбранной фритты-основы были разработаны экспериментальные составы покровных стеклоэмалевых эмалей: ЭП-1, ЭП-2 и ЭП-3.

В экспериментальные фритты ЭП-1, ЭП-2 и ЭП-3 вводили окрашивающие комплексы сложных составов с целью получения покрытий с различными цветовыми характеристиками (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав экспериментальных составов

Компонент	Содержание, масс. %		
	ЭП-1	ЭП-2	ЭП-3
SiO <sub>2</sub>	40,9	41,6	39,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,0	16,0	15,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0	6,0	5,0
TiO <sub>2</sub>	16,5	16,5	15,0
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	14,0-17,0	14,0-17,0	14,0-17,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,6	2,6	2,0
Окрашивающий комплекс Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MnO <sub>2</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CoO	1,0	0,3	12,0
F <sub>2</sub> *	7,0	7,0	7,0
всего	107,0	107,0	107,0

\* – сверх 100 %.

Компоненты шихты вводили следующими сырьевыми материалами: песок, борная кислота, технический глинозем, рутиловый концентрат, натриевая селитра, сода, калиевая селитра, триполифосфат натрия, бихромат калия, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Учитывая особенности порошковой электростатической технологии, окрашивание достигалось не введением пигментов на стадии приготовления шликеров, а применением ионного механизма окрашивания в процессе плавки стеклоэмалей. Разработаны окрашивающие комплексы, в состав которых входят оксиды и соли металлов переменной валентности K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

$MnO_2$  и  $Fe_2O_3$  с целью получения покрытий желто-бежевого, персикового и коричневого цветов, соответствующие значениям RAL 1002,1034 и 8024.

Плавку экспериментальных стеклоэмалевых фритт проводили в корундовых тиглях в лабораторной электрической печи с карбидокремниевыми нагревателями с максимальной температурой варки  $1250\text{ }^{\circ}C$  и изотермической выдержкой 20 – 30 минут. Готовый расплав гранулировали в воду и сушили полученную фритту при температуре  $100\text{ – }120\text{ }^{\circ}C$ .

Тонкодисперсные порошки определенными порциями готовили в лабораторных шаровых мельницах. Помол проводили в течение 70 мин., с последующим добавлением смеси ГКЖ и катализатора, после чего помол продолжали продолжительностью 5 мин. Готовый тонкодисперсный порошок просеивали через сито 063.

По установленным в режиме нагрев-охлаждение  $20\text{ – }300\text{ – }20\text{ }^{\circ}C$  значениям собственного удельного электросопротивления тонкодисперсных порошков экспериментальных фритт ЭП-1, ЭП-2 и ЭП-3 сделан вывод о соответствии полученных стеклоэмалей требованиям технологии POESTA. Значения собственного удельного электросопротивления тонкодисперсных стеклоэмалевых порошков ЭП-1, ЭП-2 и ЭП-3 до нагрева в среднем составляют  $10^6\text{ Ом}\cdot\text{м}$ , а после нагрева до  $300\text{ }^{\circ}C$  и охлаждению до комнатной температуры – повышаются до  $10^{11}\text{ Ом}\cdot\text{м}$ .

Были исследованы плавкостные характеристики экспериментальных составов фритт ЭП-1, ЭП-2 и ЭП-3 (табл. 2).

Таблица 2

Свойства и характеристики экспериментальных составов

Состав	Цветовые характеристики готового покрытия	Соответствие RAL	Свойства экспериментальных составов		
			$\rho$ , Ом·м (после нагрева)	Температура при $\Theta = 20^{\circ}$ ( $\Theta$ – угол смачивания), $^{\circ}C$	$T_{\text{обжига}}$ покрытия, $^{\circ}C$
ЭП-1	желто-бежевый	1002	$11,3 \cdot 10^{11}$	810	820 – 830
ЭП-2	персиковый	1034	$1,25 \cdot 10^{11}$	800	820 – 830
ЭП-3	коричневый	8024	$2,187 \cdot 10^{11}$	810	820 – 830

Интервалы плавкости этих составов находятся в пределах  $T_n$  от  $580$  до  $620\text{ }^{\circ}C$  и  $T_k$  от  $770$  до  $800\text{ }^{\circ}C$ . Смачивающая способность показывает полное

растекание расплавов экспериментальных стеклоэмалей на стальной подложке при температуре 800 – 820 °С.

Экспериментальные покрытия получали на образцах тонколистовой малоуглеродистой стали ЕК-2, толщиной 0,7 мм, с предварительно нанесенной грунтовой эмалью.

Режим обжига – 820 – 830 °С в течение 4 минут. Были получены покрытия желто-бежевого, персикового и коричневого цветов, соответствующие значениям RAL 1002, 1034 и 8024.

### **Выводы.**

Разработана фритта-основа для синтеза легкоплавких покровных стеклоэмалей, обладающими высокими значениями собственного удельного электросопротивления  $\rho \geq 10^{10}$  Ом·м и  $T_{\text{обжига}}$  готовых покрытий 820 – 830 °С. Обоснован выбор ионного механизма окрашивания стеклофритт для РОЕСТА. Разработан окрашивающий комплекс, позволяющий регулировать цвета готовых стеклоэмалевых покрытий путем изменения содержания красящих компонентов – оксидов и солей металлов переменной валентности  $K_2Cr_2O_7, Cr_2O_3, MnO_2, Fe_2O_3$ .

Установлено оптимальное сочетание экспериментальных покровных эмалей с разработанным ранее на кафедре технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей грунтом DM-59 с температурой обжига 830 – 840 °С.

Полученные экспериментальные покрытия с  $T_{\text{обжига}} = 820 – 830$  °С и заданными цветовыми характеристиками отвечают всем эксплуатационным и декоративным требованиям, которые предъявляются для архитектурно-строительных панелей и деталей бытовых газовых и электрических плит.

**Список литературы:** 1. Шалыгина О.В. Проблемы получения покровных светлоокрашенных эмалей для технологии РОЕСТА / О.В. Шалыгина, А.П. Одинцова // Хімічні проблеми сьогодення: V Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених, 14-17 березня 2011 р.: тези доповідей. – Донецьк, 2011. – С. 254. 2. Петцольд А. Эмаль и эмалирование: справ. изд. / А. Петцольд, Г. Пешманн. – М.: Металлургия, 1990. – 516 с. 3. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов / Н.М. Павлушкин. – М.: Стройиздат, 1983. – 432с. 4. Плиты газовые бытовые. Межгосударственный стандарт: ГОСТ 10798-90. – [Введен 1994-01-07]. – М.: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1993. – 35 с. 5. Quality requirements of European enamel authority. – [2-nd ed.]. – Hagen: DEV, 2004. – 138 p.

*Поступила в редколлегию 28.10.11*