



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **68453** (13) **U**
(51) МПК

C03C 8/02 (2006.01)

C03C 8/12 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2011 10805</p> <p>(22) Дата подання заявки: 09.09.2011</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 26.03.2012</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 26.03.2012, Бюл.№ 6</p>	<p>(72) Винахідник(и): Анненков Віктор Захарович (UA), Манасьян Павло Окопович (UA), Брагіна Людмила Лазарівна (UA), Гузенко Микола Михайлович (UA), Чевичелов Віктор Георгійович (UA), Шалигіна Оксана Володимирівна (UA), Худяков Віталій Іванович (UA), Куприяненко Костянтин Іванович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): Анненков Віктор Захарович, вул. Миргородська, 15, м. Дружківка, Донецька обл., 84205 (UA)</p> <p>(74) Представник: Зайка Володимир Якович, реєстр. №113</p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

(54) ЧОРНА СКЛОЕМАЛЬ ПОДВІЙНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

(57) Реферат:

Чорна склоемаль подвійного призначення додатково містить оксиди цирконію ZrO_2 та алюмінію Al_2O_3 .

UA 68453 U

Корисна модель належить 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 порошків 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 ресурсозбереження, 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 - $\rho_v \geq 10^8$ Ом·М. У зв'язку із технологічними особливостями виробництва деталей побутової техніки різної конфігурації необхідно забезпечити широкий інтервал випалу склоемалевих покриттів в межах $\leq 820-860$ °С. Важливою експлуатаційно-декоративною характеристикою склоемалевих покриттів є також постійність колірних показників, зокрема для даного виду виробів необхідним є чорний колір, який відповідає за міжнародною класифікацією кольорів RAL 9003, 9004 та 9010, 9016.

Задачею даної корисної моделі є розробка складу чорної склоемалі подвійного призначення з наступними властивостями: значення власного питомого електроопору емалевої фрити $\rho_v \geq 10^8$ Ом·м, температурний інтервал випалу покриття - 820-860 °С, 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 ґрунтових фрит для електростатичного нанесення на сталеві деталі побутових виробів. Так, наприклад, склад фунтової емалі для вказаної технології, мас. %: SiO₂ 46,0-55,0; B₂O₃ 9,0-15,0; (Na₂O+Li₂O) 12,0-20,5; TiO₂ 2,5-7,0; (CaO+BaO) 5,0-8,5; (MnO₂+PbO) 2,0-6,5; (NiO+CoO+CuO) 1,2-4,8; Na₂SiF₆ 3,0-6,5 [1]. Але наведений склад склоемалевої фрити призначений лише для використання її як ґрунту для одержання двошарових покриттів з однократним випалом, що забезпечується певними фізико-хімічними властивостями даної фрити. Вони обумовлюють формування порової структуру ґрунтового шару, яка забезпечує вільний вихід газової фази при випалі двошарового покриття. Але саме це не дозволяє використовувати вказану фриту як безґрунтового хімічностійкого покриття.

Відомі також розробки в галузі створення безґрунтових фрит для захисту сталевих виробів. Так наприклад, відома безґрунтова фрита, яка містить, мас. %: SiO, 57,0-65,0; B₂O₃ 8,1-10,1; TiO₂ 2,0-4,0; Na₂O 13,2-14,8; K₂O 2,4-3,3; CaO 2,4-3,2; Na₃AlF₆ 1,4-3,0; P₂O₅ 1,0-1,8; CoO 0,3-0,8; NiO 0,9-1,5; Cr₂O₃ 0,5-1,3; V₂O₅ 0,6-1,4 [2]. Безґрунтове покриття з цієї фрити має високу хімічну стійкість, блиск, достатню міцність зчеплення з металевою основою. Температура випалу покриття з цієї фрити знаходиться в межах 860-900 °С, що не відповідає сучасним вимогам до енергозбереження в емальовальному виробництві. Ця фрита характеризується низьким значенням власного питомого електроопору $\rho_v \geq 10^6$ Ом·м, що виключає можливість нанесення порошків з неї за електростатичною технологією. Крім того, до складу наведеної фрити входять токсичні та вартісні компоненти, зокрема Cr₂O₃ та V₂O₅.

Найбільш близькою за технічною суттю та запропонованим технічним вирішенням є склоемалева фрита подвійного призначення, яка може бути використана для одержання за технологією порошкового електростатичного нанесення ґрунтового та безґрунтового покриттів. Склад цієї фрити, мас. %: (Na₂O+K₂O) 12,0-28,0; (CaO+BaO) 1,1-11,6; B₂O₃ 11,0-28,0; SiO₂ 36,0-

52,0; ($\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2+\text{NiO}+\text{CoO}+\text{CuO}$) 0,5-12,5, CaF_2 0-4,0 при цьому ($\text{CoO}+\text{NiO}$) 0,5-1,2 (Прийнята за прототип) [3].

Ця склоемаль має високі значення власного питомого електроопору $\rho_v=10^9-10^{10}$ Ом·м, а тонкодисперсні порошки з неї з полімерним капсулянтном характеризуються $\rho_v=10^{12}-10^{13}$ Ом·м. Такі значення питомого електричного опору забезпечують адгезію порошоків на рівні 80-90 %. Але покриття з даної фрити одержуються в температурному інтервалі випалу 780-810 °С та характеризується хімічною стійкістю класу А-В та термостійкістю 260 °С лише 3 цикли при вимогах європейських стандартів до емалевих покриттів для духовок 5 циклів [4]. Крім того, дана фрита містить оксид нікелю NiO кВ кількості 0,5-1,2 мас. %, що за новими європейськими екологічними нормами є недопустимим в емалевих покриттях. За цими нормами вміст NiO в склоемалях не повинен перевищувати 0,1 мас. % у відповідності до документу Directive REACH 1907 2006. Також важливо відзначити, що високий вміст оксиду нікелю NiO значно підвищує вартість емалевої фрити.

В основу даної корисної моделі поставлено задачу - розробка складу чорної склоемалі подвійного призначення для електростатичного порошкового нанесення на деталі побутових плит різної конфігурації (духовки та панелі) із тонколистової маловуглецевої сталі та одержання як ґрунтового так і безґрунтового покриття з неї. Така склоемаль повинна характеризуватися наступними властивостями: температурний інтервал випалу покриття - 820-860 °С; 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 порошку фрити $\rho_v \geq 10^8$ Ом·м для забезпечення адгезії тонкодисперсних порошоків до сталевих деталей ≥ 75 % при технології електростатичного нанесення емалевих шарів, хімічною стійкістю - клас А, блиском та чорним кольором покриття у відповідності до RAL 9003, 9004 та 9010, 9016. Крім того, враховуючи сучасні екологічні та економічні вимоги, важливим було виключити зі складу склоемалі оксид нікелю NiO.

Поставлена задача вирішується шляхом розробки склоемалі для електростатичного нанесення, що включає оксиди кремнію, бору, оксиди лужних та лужноземельних металів, оксиди металів змінної валентності та фторвмісний компонент, при наступному співвідношенні, мас. %: SiO_2 45,0-55,0; B_2O_3 15,0-23,0; ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) 10,0-21,0; ($\text{CaO}+\text{BaO}$) 2,0-8,5; ($\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2+\text{CoO}+\text{CuO}$) 0,5-10,5; CaF_2 0,5-4,0, для підвищення хімічної стійкості емалевого покриття склоемаль також містить Al_2O_3 та ZrO_2 , при цьому ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$) 1,5-6,0. З метою забезпечення чорного кольору покриття склоемаль містить забарвлюючий комплекс у складі ($\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2+\text{CoO}+\text{CuO}$).

Таким чином, чорна склоемаль подвійного призначення, яка містить оксиди, які вказані вище, Na_2O , K_2O , CaO , BaO , B_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MnO_2 , CuO , CoO та CaF_2 відрізняється тим, що вона додатково містить оксиди цирконію ZrO_2 та алюмінію Al_2O_3 , в наступному співвідношенні компонентів, мас. %: ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) від 10,0 до 21,0; ($\text{CaO}+\text{BaO}$) від 2,0 до 8,5; B_2O_3 від 15,0 до 23,0; SiO_2 від 45,0 до 55,0; ($\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2+\text{CoO}+\text{CuO}$) від 0,5 до 10,5; CaF_2 від 0,5 до 4,0 при цьому ($\text{ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$) від 1,5 до 6,0.

Необхідно відзначити, що запропонований склад склоемалі подвійного призначення, на відміну від найближчого аналога, не містить оксид нікелю NiO та містить мінімальну кількість оксидів зчеплення $\text{CoO}+\text{CuO}$, що надзвичайно важливо в екологічному та економічному аспекті.

Безґрунтове та ґрунтове емалево покриття із запропонованої склоемалі характеризується високою міцністю зчеплення з тонколистовими маловуглецевими сталями марок 08кп, 08пс, ЕК-2, 06ФБЮАР, 08ЮР та ін., яка забезпечується завдяки високій корозійній активності емалевого розплаву при температурі випалу покриття 820-860 °С.

Тонкодисперсний порошок розробленої склоемалі має власний питомий електроопір $\rho_v \geq 10^{10}$ Ом·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 у відповідності до RAL 9003, 9004 та 9010, 9016.

В лабораторних умовах було виготовлено 5 складів запропонованої емалі, два склади за вказаними межами та, для порівняння, склад емалі найближчого аналога, які наведено в таблиці 1. Склоемалі одержували за традиційною технологією, яка включає: шихтування сировинних матеріалів, варку в лабораторній електричній печі із карбід-кремнієвими нагрівачами при температурі 1250-1280 °С до готовності склорозплаву з наступною грануляцією в воду, сушку одержаного грануляту (фрити). Помел фрити проводили у фарфорових млинах до проходження порошку крізь сито із розмірами отворів 63 мкм (сито № 0063), наносили гідрофобну кремнійорганічну плівку-капсулянт з наступним її запіканням при температурі 180-

200 °С. Одержані порошки наносили на зразки із сталей марок ЕК-2, 08кп, 08пс, 06ФБЮАР та проводили випал одношарових безґрунтових покриттів при температурі 820-860 °С. Товщина безґрунтових покриттів знаходилась в межах 80-180 мкм.

Таблица 1

Оксидний склад	Прототип	За межами	1	2	3	4	5	За межами
SiO ₂	36,0-52,0	44,5	49,8	45,0	50,0	55,0	46,0'	55,5
B ₂ O ₃	11,0-28,0	25,0	18,0	23,0	15,0	22,0	20,0	10,0
Na ₂ O	12,0-28,0	9,5	14,0	12,0	16,5	10,5	14,0	21,5
K ₂ O								
CaO	1,1-11,6	1,8	2,0	5,0	8,5	4,0	4,0	8,8
BaO								
Al ₂ O ₃	-	0,5	4,0	5,5		3,0	1,8	6,5
ZrO ₂	-							
CaF ₂	0-4,0	0,3	4,0	3,5	2,0	3,0	3,7	4,5
NiO	0,5-12,5	-	-	-	-	-	-	-
MnO ₂		10,7	8,2	4,5	6,5	2,5	10,5	2,7
Fe ₂ O ₃								
CoO								
CuO								

5

Двошарові покриття отримували при окремому випалі ґрунтового шару із тих же склоемалей та білої покривної титанової емалі для електростатичного нанесення. Товщина ґрунтового шару складала 60-100 мкм, двошарових покриттів - 150-280 мкм.

10 Електростатичну адгезію склоемалевих порошоків до сталевих деталей визначали за методикою № 0153489.25241.00.122. Питомий електроопір вимірювали з використанням термометра Knick, Type H12.

15 До критеріїв якості готового склоемалевого покриття належать наступні показники: міцність зчеплення з маловуглецевими тонколистовими сталями - визначали за ДСТУ 3276-95; хімічна стійкість емалевих покриттів - за експрес-методикою "Проба плямою" за ДОСТ 10798 "Плиты газовой бытовые" та ДОСТ 24405, яка прийнята на емальовальних виробництвах. Термічна стійкість склоемалевих покриттів визначалась методом теплосмін 20-260-20 °С у відповідності до сучасних європейських стандартів [4]. Колір покриття порівнювали із зразками шкали RAL 9003, 9004 та 9010, 9016.

Показники цих властивостей наведені в таблиці 2.

20 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 склоемалі з власним $\rho_v=10^9-10^{10}$ Ом·м.

Таблица 2

Властивості	Прототип	За межами	1	2	3	4	5	За межами
Електростатична адгезія, %	80	70	85	80	85	90	90	70
Міцність зчеплення покриття зі сталлю, бал	4-5	4-5	5	4-5	4-5	4-5	4-5	3-4
Температура випалу покриття, °С	780-800	780-800	820-860	820-860	820-860	820-860	820-860	840-880
Власний питомий електроопір фрити ρ_v , (Ом·м)	10^9	10^7	10^{10}	10^9	10^9	10^{10}	10^9	10^8
Питомий електроопір тонкодисперсних емалевих порошоків з капсулянтном ρ_v , (Ом·м)	10^{12}	10^9	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{13}	10^{12}	10^{10}

25

Продовження таблиці 2

Колір покриття	чорно-сірий	чорно-коричневий	чорний	чорний	чорний	чорно-сірий	чорний	чорно-коричневий
Хімічна стійкість покриття, клас	A-B	B	A	A	A	A	A	A
Термічна стійкість покриття, цикли	3	2	≥5	≥5	5	4	5	4

Висока хімічна та термічна стійкість покриттів досягались завдяки наявності в складах склоемалей SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 у запропонованих межах.

5 Міцність зчеплення склоемалевих покриттів зі сталеву основою забезпечується за рахунок запропонованого співвідношення активаторів зчеплення. Чорний колір покриття був досягнутий завдяки використанню іонного механізму забарвлення у структурі склоемалей при запропонованому сумарному вмісті оксидів металів змінної валентності MnO_2 , Fe_2C_3 , CoO , CuO .

Джерела інформації:

10 1. Пат. 16269 Україна, МПК⁷ C03C 8/02. Ґрунтова фрита для електростатичного нанесення / Брагіна Л.Л., Чепурний А.Д., Шалигіна С.В., Резникова 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.

15 2. А. с. 1694498 СССР, МКИ⁵ C03C 8/08. Фритта для безґрунтового емалевого покриття / С.Н. Штейнберг, В.Н. Вебер, Т.Н. Заякина, Г.А. Гальперин (СССР). - № 4786887/33; заявл. 30.01.90; опубл. 30.11.91, Бюл. № 44.

20 3. Пат. 44973 Україна, МПК C03C 8/00. Склоемалева фрита подвійного призначення / Брагіна Л.Л., Шалигіна О.В., Покроєва Я.О., Воронов Г.К.; заявник і патентовласник Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут". - № 200903775; заявл. 17.04.2009; опубл. 26.10.2009, Бюл. № 20.

4. Quality Requirements for Enamelled Cookers (free standing and build in) // Quality Requirements of European Enamel Authority. 2 Edition. - Hagen: DEV, 2004-138 p.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

25

Чорна склоемаль подвійного призначення, яка містить оксиди Na_2O , K_2O , CaO , BaO , B_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MnO_2 , CuO , CoO та CaF_2 , яка **відрізняється** тим, що вона додатково містить оксиди цирконію ZrO_2 та алюмінію Al_2O_3 , в наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$	від 10,0 до 21,0
$(\text{CaO}+\text{BaO})$	від 2,0 до 8,5
B_2O_3	від 15,0 до 23,0
SiO_2	від 45,0 до 55,0
$(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2+\text{CoO}+\text{CuO})$	від 0,5 до 10,5
CaF_2	від 0,5 до 4,0,
при цьому $(\text{ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$	від 1,5 до 6,0.

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

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