

О.В. ШАЛЫГИНА

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ПО ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Наведено сучасні вимоги до стекломалеєвим порошоків для електростатичного нанесення, а також особливості промислового виробництва таких порошоків. У тому числі розглянуті основні принципи помелу порошоків і вимоги до готовому продукту. Наведено аналіз взаємозв'язку факторів, що впливають на конкурентоспособність і якість продукції і напрямки розвитку сучасних емалювальних підприємств.

Ключові слова: електростатична технологія, енергозбереження, стекломалеєвим фрита, помел порошоків, електричний опір.

Приведены современные требования к стекломалеєвим порошкам для електростатического нанесения, а также особенности промышленного производства таких порошоків. В том числе рассмотрены основные принципы помола порошоків и требования к готовому продукту. Приведен анализ взаимосвязи факторов, влияющих на конкурентоспособность и качество продукции и направления развития современных эмалювочных предприятий.

Ключевые слова: електростатическая технология, энергосбережение, стекломалеєвая фритта, помол порошоків, электрическое сопротивление.

Presents current requirements for glass-powders for electrostatic coating, and particularly industrial production of such powder. Including considered osnvnye grinding powder principles and requirements for gotovovomu product. An analysis of the relationship factors that influence of competitiveness and quality of products and the direction of development of modern enamel companies.

Keywords: electrostatic technology, energy, glass-frit, grinding powder, the electrical resistance.

Введение. Технологии эмалирования изделий различного назначения имеют специфические особенности, которые определяются условиями эксплуатации изделий, их назначением, размерами и конфигурацией, типом применяемых стекломалеєв и защищаемых металлов. Порошковая электростатическая технология (Powder Electrostatic Application – POESTA) энергоресурсосберегающая технология электростатического нанесения тонкодисперсных стекломалеєвых порошоків, которая позволяет получать высококачественные покрытия для эффективной антикоррозионной защиты стальных деталей и обеспечения различных эксплуатационных и декоративных характеристик бытовой техники, водонагревательных приборов, архитектурно-строительных панелей и элементов и различного другого оборудования. Несмотря на то, что технология POESTA является на сегодняшний день самой современной, проведенные аналитические исследования позволяют с большой долей вероятности утверждать, что первые попытки нанесения стекломалеєвых порошоків в электростатическом поле были предприняты еще в 1953 году L. Pouiloy. Об этом сообщается в описательной части патента «Composition and method for electrostatic deposition of dry porcelain enamel frit» (Состав и метод электростатического осаждения сухих стекломалеєвых фритт) [1]. Далее развитием технологии изготовления порошоків, их нанесения в электростатическом поле, а также разработкой составов занимались исследователи по всему миру. Имеются патентные данные о получении декоративных стекломалеєвых покрытий из фритт, обработанных силиконами (1961 г.) [2], об электростатическом методе модифицирования поверхности стекломалеєвыми порошоками (1965 г.)

[3], о разработке состава и способа электростатического осаждения стекломалеєвого порошока (1974 г.) [4] и т.д. Это было начало нового революционного этапа в технологии эмалирования, который позволил качественно изменить уровень производств, повысить их экологическую и экономическую эффективность. На сегодняшний день технология POESTA прочно вошла в производства практически всех видов эмалированных изделий, постепенно вытесняя традиционное шликерное эмалирование. Исключение, пожалуй, составляет только производство посуды.

Анализ результатов. Существует множество публикаций, касающихся физико – химических основ технологии POESTA, систематизировать которые можно следующим образом. Электростатическое поле, образованное между распылителем и стальной деталью, создается благодаря разности потенциалов между коронным разрядом на пистолете-распылителе и заземленной деталью. В результате коронного разряда происходит образование свободных ионов и их столкновения с нейтральными молекулами газов воздуха с образованием новых ионов и электронов (рис. 1). Последние, ввиду ускоренного движения в электрическом поле, также образуют при столкновении ионы. Каждый электрон, летящий от катода к аноду, образует на своем пути нарастающую лавину заряженных частиц. Получившие большую энергию положительные ионы бомбардируют катод (электрод пистолета-распылителя) и выбивают из него новые электроны, поддерживая тем самым большую величину тока между электродами. Коронирующий электрод соединяется с отрицательным полюсом источника высокого напряжения (от 60 – 130 кВ). Во внешней области коронного разряда движется поток ионов одного знака (отрицательные) в направлении

некоронируючого електрода [5, 6].

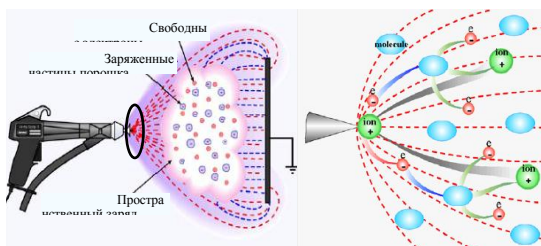


Рис. 1 – Схема образования электростатического поля:
а – коронный разряд на электроде пистолета-распылителя [5, 6]

Главным условием качественного нанесения покрытий на стальные изделия является способность стеклоэмалевых частиц приобретать заряд в электрическом поле коронного разряда. Поэтому, рассматривая особенности изготовления стеклоэмалевых порошков, необходимо отметить, что процесс электростатического нанесения определяет специфические свойства порошкового материала:

1. собственное удельное электросопротивление стеклоэмалевой фритты, $\rho \geq 10^8$ Ом·м;
2. удельное электросопротивление тонкодисперсного порошка с гидрофобным капсулянт, $\rho \geq 10^{11}$ Ом·м;
3. тонина помола – от 3 до 100 мкм (содержание фракции до 10 мкм ≤ 5 %, фракции 35-50 мкм – 30-60 %);
4. текучесть (флюидизация) порошка – 90-150 г/30 сек;
5. электростатическая адгезия порошка к стальной основе > 75 %.

Для обеспечения указанных требований необходимы стеклоэмалевые фритты особых составов, которые отвечали бы п.1 требований, а при последующей специальной их обработке – п. 2.

Важно отметить, что кроме приведенных выше обязательных характеристик, порошки для электростатики, как правило, не содержат глины или других материалов, а по своему химическому составу и структуре являются чистыми стеклами. Для обеспечения особых свойств покрытий на мельницу могут быть введены некоторые незначительные добавки огнеупорных (кристаллических) материалов. Стеклоэмалевая фритта для классических шликерных технологий имеет собственное электрическое сопротивление около $10^3 - 10^9$ Ом·м. Такие низкие значения не позволяют порошкам удерживаться на эмалируемой заземленной детали длительное время. Для повышения удельного сопротивления стеклоэмалевые порошки подвергают дополнительной обработке. Суть обработки (капсулирования) заключается во взаимодействии стеклоэмалевой фритты с поверхностно-активными веществами в процессе ее измельчения. В качестве таких веществ-капсулянтов применяют, как правило, гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости (ГКЖ). Количество и тип поверхностно-активных веществ, которые необходимы для капсулирования порошка, зависит от типа помольного оборудования,

состава и назначения эмали, а также технологических особенностей предприятия. Эти химические вещества реагируют с гидроксильными группами на поверхности фритты с образованием прочной гидрофобной полимерной пленки на основе кремнийорганического соединения. Такая обработка стеклоэмалевого порошка позволяет достичь высоких значений поверхностного сопротивления, необходимого для удержания электростатического заряда.

В производстве необходимо учитывать, что побочные продукты реакции могут образовывать воспламеняющиеся газы или др. потенциально опасные вещества – рис. 2.

Изготовление стеклоэмалевых порошков для технологии POESTA производят в шаровых или вибромельницах периодического или (реже) непрерывного действия.

На помол порошков в шаровых мельницах влияют тип футеровки, форма, размер и плотность

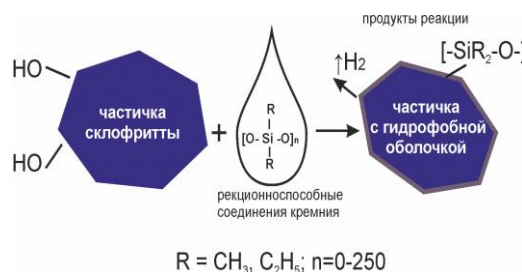


Рис. 2 – Схема процесса капсуляции стеклоэмалевого порошка

мельющих тел. Отличительной особенностью мельниц для сухого помола является применение футеровки и мельющих тела из высокотвердых материалов. Это связано с тем, что измельчение материалов по сухому способу осуществляется главным образом ударом свободно падающих тел (шаров), а по мокрому способу – истиранием материала скатывающимися шарами. Для того чтобы шары отделялись от внутренней поверхности мельницы и производили работу измельчения, скорость вращения мельницы должна быть меньше критической, т. е. не вызывать возникновения центробежных сил, превышающих силы тяжести шаров. В то же время эта скорость должна быть такой, чтобы шары внешнего слоя производили наибольшую работу дробления при сухом измельчении и истирания – при мокром. В первом случае истирание производится лишь теми шарами, которые находятся вблизи от центра мельницы.

При сухом помолу, т.е. в случае дробящего действия шаров скорость вращения мельницы должна обеспечивать подъем шаром практически на 180° . Значения числа оборотов (скорость вращения) мельницы в конкретных случаях необходимо установить экспериментально. Степень заполнения мельницы и соотношение измельчаемого материала и шаров должны обеспечивать максимальную

производительность мельницы и исключить раскалывание шаров и футеровки. Отношение веса шаров к сухому весу измельчаемого материала колеблется от 1,5 до 3 в зависимости от объема мельницы и скорости ее вращения. Измельченный материал должен заполнять все промежутки между шарами и покрывать их тонким слоем в статическом положении мельницы. Чем меньше объем мельницы и выше скорость вращения, тем ниже относительное число загрузки. Степень заполнения мельницы при сухом помоле не должна превышать 0,5 объема, а оптимальным значением является 0,4 ее объема [7] – рис. 3.

Мельницы футеруют кирпичами или плитами из кварцита, твердого фарфора, уралитовой, корундовой или стеатитовой керамики. Стойкость футеровок составляет в среднем 1 – 3 года. Самым лучшим на сегодняшний день футеровочным материалом является алюбит. Алюбит – высокоглиноземистый (около 90 % Al_2O_3) керамический сверхпрочный устойчивый к износу материал, который характеризуется твердостью по шкале Мооса – 9 (для сравнения, твердость алмаза – 10) и плотностью $3,63 \text{ г/см}^3$. Алюбитовые шары имеют длительный срок эксплуатации, не выделяют вредных веществ и примесей, основным преимуществом их

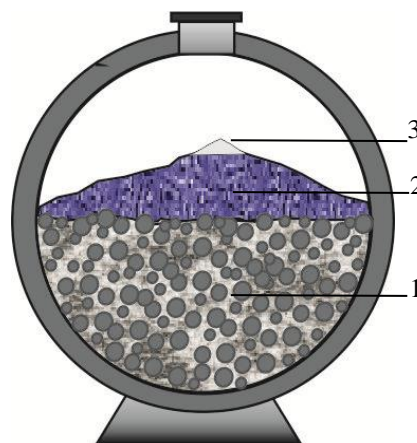


Рис. 3 – Схема заполнения мельницы при сухом помоле: 1 – мелющие тела; 2 – фритта; 3 – поверхностно активные добавки

использования является отсутствие намола и посторонней пыли в готовой массе. Уникальность таких характеристик определяется физическими свойствами и химическим составом этого материала – табл. 1.

Таблица 1 – Эксплуатационные свойства и характеристики алюбита*

Физические свойства		Химический состав	
Наименование показателя	Значение показателя	Оксид	Содержание, масс. %
Плотность, г/см^3	3,63 - 3,45	Al_2O_3	$90 \pm 0,5$
Водопоглощение, %	0,01	SiO_2	4,22
Прочность на сжатие, МПа	> 2000	K_2O	0,05
		Na_2O	0,48
Износостойкость, %	0,010	TiO_2	0,05
Твердость (по шкале Мооса)	9	CaO	0,53
		MgO	0,30
Цвет	Белый	Fe_2O_3	0,06

* По данным производителя: <http://www.industriebitossi.com>

Существуют определенные нормы и требования к безопасности производства эмалевых порошков в шаровых мельницах, связанные с образованием горючих газообразных продуктов реакции (рис. 1). Поэтому шаровые мельницы не должны иметь внутреннее давление выше, чем рекомендовано производителем. На практике, внутреннее пространство шаровой мельницы должно быть тщательно продуто инертным газом до начала помола, когда крышка мельницы уже закрыта, и после окончания помола, до открытия мельницы.

Выгрузка готового стеклоэмалевого порошка из мельницы производится с обязательными и одновременными операциями просеивания и магнитной сепарации. Регулирование тонины помола порошка осуществляется подбором соответствующих сит для просеивания.

Помол материала и получение порошка для технологии POESTA можно осуществлять и в вибрационных мельниках. По мне нию некоторых

авторов [7], основное достоинство вибрационных мельниц – значительное сокращение времени измельчения порошков для достижения равной дисперсности по сравнению с помолем в шаровых мельницах. Для помола стеклоэмалевых порошков должны быть подобраны наиболее рациональные режимы, которые зависят от частоты и амплитуды колебаний, формы, размеров и плотности мелющих тел, соотношения между массами измельчаемого материала и мелющих тел, хрупкости и твердости размалываемого материала, степени заполнения и размера мельницы. Поскольку в этих мельницах происходит вентиляция рабочего пространства воздушными потоками прямо во время обработки, то уменьшаются шансы накопления опасных побочных продуктов от используемых поверхностно активных веществ.

На сегодняшний день непрерывный помол порошков для электростатического нанесения также используется, но в ограниченном масштабе.

Технологический процесс получения порошков экспериментально отработан на различных типах традиционных систем непрерывного измельчения.

Примером автоматизированной системы производства стекломалевок порошков является линия «ESTAP» – рис. 3, включающая двухкамерную вибромельницу, две ротационные установки для отверждения гидрофобных пленок, сепарирующие устройства для разделения порошков по фракциям и дозатор. Объемы барабана мельниц составляют от 0,25 до 5 м³. Стеклоэмалевая фритта проходит 2 стадии помола. На первой стадии происходит грубый помол фритты с добавлением гидрофобизирующего вещества (кремнийорганической жидкости) в количестве до 0,5 масс. частей. На второй стадии помола производят впрыскивание катализатора, как правило, нафтената кобальта, и порошок домальвают до тонины, соответствующей остатку на сите 63 мкм 1 – 10 % в зависимости от назначения эмали. Затем порошок поступает в ротационные установки, где при температуре около 200 °С происходит запекание пленок – капсулирование. Получаемые по этой технологии стекломалевок порошки характеризуются высоким качеством и стабильностью электрических свойств.

Процесс производства порошка в мельницах такого типа более энергозатратный, чем в шаровых мельницах барабанного типа, поэтому современные предприятия практически перешли на помол фритты барабанных мельницах. Экономия энергоресурсов при изготовлении стекломалевок порошков в ротационных мельницах барабанного типа по сравнению с автоматизированной системой вибромельниц в среднем составляет 25 %.

Разработаны специальные тесты для контроля свойств электростатических порошков. Необходимо также учитывать, что для стабилизации некоторых свойств порошков требуется определенный период времени (обычно 24 часа или более), так как реакции на поверхности фритты (схема реакций приведена на рис. 2) в процессе ее измельчения с поверхностно-

последовательность операций изготовления и контроля, приведена на рисунке 4.



Рис. 4 – Схема производства стекломалевок порошков

стекломалевок покрытий по электростатической технологии напрямую связаны с общими трендами эмалировочной в отрасли, но основной задачей в конечном итоге является производство высококачественной и конкурентоспособной эмалированной продукции. В свою очередь качество и конкурентоспособность эмалированных изделий – это результат многих экономических и технологических факторов, основными из которых являются цены на сырье, металл, энергоносители, а также постоянное обновление, разработка и внедрение новых типов оборудования и составов эмалей, а также технологических режимов и приемов на всех стадиях производственного процесса – рис. 5.

Достижение максимального успеха возможно только при оптимальном сочетании всех этих факторов. Безусловно, каждое производство имеет свои специфические особенности и характеризуется определенной степенью влияния каждого фактора.

Общей проблемой эмалировочной отрасли на сегодняшний день является глобальное повышение цен на энергоресурсы и сырьевые материалы, которое сочетается с постоянным сужением рынка сырья и введением ограничений на использование некоторых компонентов. Эти проблемы в той или иной степени коснулись всех предприятий эмалировочной отрасли, стимулируя тем самым нас на новые разработки.

Современная направленность наших разработок – это способствование дальнейшему внедрению энерго-, ресурсосберегающих технологий, снижению температур обжига, а также поиск подходящего сырья и оптимальных сочетаний компонентов, которые должны обеспечивать постоянство свойств и высокое качество эмалевых покрытий.

Необходимо отметить, что производство и технология, в том числе и POESTA, будут активно работать и развиваться только при условии четко отлаженной системы контроля качества, свойств и технологических характеристик производимой продукции, а также при соблюдении всех современных экологических норм и требований. Успешное развитие эмалировочных производств, в частности, во многом зависит от быстрого реагирования на все объективные изменения в отрасли, внедрения новых разработок эмалевых фритт, оборудования и технологических приемов.



Рис. 5 – Факторы влияния на качество и конкурентоспособность продукции

активными веществами полностью не заканчиваются.

Общая технологическая схема производства стекломалевок порошков, отражающая

Перспективность, жизнеспособность и успех любых разработок, в том числе новых технологических приемов и составов стекломалей, во многом зависит от используемой методологии разработок, которая основывается на неразрывном соединении практических производственных и научных принципов, а также должна учитывать современные тенденции и направления развития отрасли.

Выводы. Таким образом, производственные принципы учитывают технологические особенности предприятия; научные – программирование свойств эмали с учетом физико-химических и структурных закономерностей процессов формирования покрытий; современные тенденции и направления – экономические факторы и тренды рынка эмалированной продукции.

Любая разработка начинается с определения опорных точек, к которым, прежде всего, относятся:

- 1) тип эмали (грунт, покровная, безгрунтовая и др.) и назначение эмалируемого изделия;
- 2) требуемый комплекс технологических и эксплуатационных свойств (согласно нормам стандартов и особых требований производителя);
- 3) технология нанесения эмали;
- 4) особенности (металл, режимы нанесения и обжига, специфика контроля и др.).

Успешная разработка и последующее внедрение возможны при решении всех поставленных перед нами задач, т.е. при достижении комплекса технологических и эксплуатационных характеристик эмалей.

Список літератури

1. <http://www.google.com/patents/US3930062>

Поступила (received) 01.07.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Сучасні тенденції отримання стекломалевих покриттів за електростатичною технологією / О.В. Шалигіна// Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 239-243. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Современные тенденции получения стекломалевых покрытий по электростатической технологии / О.В. Шалыгина// Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 239-243. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Modern trends in obtaining glass-coating technology on electrostatic / O.V. Shalygina // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.239-243. – Bibliogr.: 9. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Шалігіна Оксана Володимирівна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: +38(057)7076878; e-mail: voronov1976@ukr.net

Шалыгина Оксана Владимировна – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: +38(057)7076878; e-mail: voronov1976@ukr.net

Shalygina Oksana – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), Docent, National Technical University “Kharkov Politechnic Institute”, Docent at the Department of the Ceramics, Refractories, Glass and Enamel Technology; tel.: +38(057)7076878; e-mail: voronov1976@ukr.net