



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **92279** (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 2014 02164</p> <p>(22) Дата подання заявки: 03.03.2014</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 11.08.2014</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 11.08.2014, Бюл.№ 15</p>	<p>(72) Винахідник(и): Брагіна Людмила Лазарівна (UA), Шалигіна Оксана Володимирівна (UA), Воронов Геннадій Костянтинович (UA), Курякін Микола Олександрович (UA), Миринова Галина Ігорівна (UA), Одинцова Олександра Павлівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p>
--	--

(54) СКЛОФРИТА ДЛЯ БЕЗҐРУНТОВОГО ВОДОСТІЙКОГО ЕМАЛЕВОГО ПОКРИТТЯ

(57) Реферат:

Легкоплавка безґрунтова скломалева фрита для нанесення на сталеві деталі побутової техніки за порошковою електростатичною технологією з метою одержання одношарових безґрунтових захисних покриттів шляхом випалу при температурі 830-860 °С.

UA 92279 U

Корисна модель належить до складів безґрунтових склоемалевих фрит і може бути використаний для отримання за порошковою електростатичною технологією водо- та хімічностійких склоемалевих захисних покриттів на деталях сталевій нагрівальній апаратури, зокрема на внутрішніх баках водонагрівачів.

5 Склоемалеві покриття мають наступні переваги перед іншими антикорозійними захисними покриттями: характеризуються підвищеною корозійною, хімічною та водостійкістю, термостійкістю - здатністю витримувати різку зміну температур при нагріванні та охолодженні, незмінністю експлуатаційних властивостей протягом тривалого часу, повною відсутністю схильності до старіння, гладкістю поверхні, легкістю очищення, високою гігієнічністю та
10 безпечністю для організму людини [1].

Широке застосування для захисту побутової нагрівальній апаратури, зокрема сталевих баків водонагрівачів обумовили необхідність забезпечення специфічних властивостей склоемалевих покриттів.

15 На сьогоднішній день світові тенденції в емалювальній галузі спрямовані на енергоресурсозбереження та безвідходність технологій, підвищення якості та екологічних характеристик продукції, спрощення та автоматизацію виробничих процесів.

Емалювання сталевих деталей нагрівальній апаратури і баків водонагрівачів виконується за традиційною шлікерною та порошковою електростатичною технологіями.

20 Порошкова електростатична технологія нанесення POESTA (Powder electrostatic application) склоемалевих покриттів в найбільшій мірі забезпечує розвиток вказаних тенденцій в емалювальній галузі. Ця технологія характеризується комплексом переваг у порівнянні із традиційною шлікерною. В першу чергу - це практична безвідходність матеріалу - склоемалевих порошків. Можливість багатократної рекуперації склоемалевих порошків обумовлює мінімальні втрати, які складають менше 2 %.

25 Однією із затратних і трудомістких операцій технологічного процесу є підготовка поверхні сталевих виробів перед емалюванням. Спеціальні властивості склоемалевого порошку для POESTA дають можливість суттєвого спрощення процесу підготовки поверхні металевих деталей перед емалюванням. При порошковому нанесенні первинна адгезія залежить від питомого електроопору склоемалевого порошку і не залежить від процесів змочування сталевій
30 основи як у випадку застосування шлікерної технології [1,2].

Сучасні тенденції енергоресурсозбереження обумовлюють використання одношарового безґрунтового емалювання, тобто режиму один шар/один випал (1C/1F). На відміну від традиційного режиму двошарового емалювання з окремим випалом ґрунтового та покривного шарів (2C/2F), режим 1C/1F передбачає використання спеціальних безґрунтових склоемалей із
35 комплексом властивостей, які одночасно забезпечать функції ґрунтової та покривної емалей. В цьому випадку безґрунтова емаль виконує одночасно функції ґрунтового покриття (забезпечує міцність зчеплення покриття зі сталлю) та покривного шару із необхідними експлуатаційними властивостями.

40 Згідно з діючим європейським стандартом DIN 4753/3 "Wassererwärmer und Wassererwärmungsanlagen für Trink- und Betriebswasser. Wasserseitiger Korrosionsschutz durch Emaillierung Anforderungen und Prüfung" ("Водонагрівачі та системи водяного опалення для питної та технічної води") склоемалеві покриття для баків водонагрівачів мають відповідати переліку вимог, які наведені в таблиці 1 [3].

Таблиця 1

	Характеристика покриття	Показники
1	Міцність на удар (за методикою DIN 51155, ISO 2723)	тест з пружинною напругою 10 Н- покриття без видимих руйнувань протягом 24 годин
2	Суцільність покриття	без дефектів,
3	Товщина покриття	0,15-0,5 мм [3]
4	Стійкість до киплячої води і водної пари	(2 цикли по 504 години) - втрати маси шах 3,5 г/м ²
5	Термостійкість (за методикою ISO 2747,2723)	3 цикли нагріву до 200 °С з охолодженням в холодній воді
6	Хімічна стійкість (кислотостійкість) (за методикою DIN ISO 2722)	клас А 1 година в 10 % лимоній кислоті або соляній HCl
7	Фізіологічний контроль	водна витяжка з емалі не повинна містити свинцю та кадмію [3]

45

Сучасні європейські санітарно-гігієнічні норми вводять жорсткі обмеження щодо вмісту токсичних компонентів та алергенів. Це стосується зокрема одного із основних активаторів зчеплення покриття зі сталеву основою - оксиду нікелю NiO. У відповідності до нормативного документу Directive REACH 1907-2006 дозволений вміст NiO у складі склоемалей не перевищує 0,1 мас. %. Традиційні склади ґрунтових та безґрунтових склоемалевих фрит вміщують від 1 до 3 % NiO.

Зазначені вище фактори обумовили актуальність розробки складу безнікелевої склоемалевої фрити для одержання за порошковою електростатичною технологією POESTA безґрунтового водостійкого одношарового захисного покриття на сталевих деталях нагрівальної апаратури, зокрема на внутрішніх баках водонагрівачів. Склоемалева фрита, що розробляється, за своїми фізико-хімічними та технологічними властивостями повинна відповідати комплексу вимог до фрит, порошоків та покриттів (таблиця 1) для даного виду нагрівальної апаратури.

Реалізація технології POESTA пов'язана із застосуванням спеціальних склоемалевих фрит з комплексом властивостей, що забезпечують можливість нанесення тонкодисперсних склоемалевих порошоків в електростатичному полі. Емалевий порошок для нанесення в електростатичному полі повинен мати питомий електроопір частинок $\rho > 10^{11}$ Ом·м при їхньому гранулометричному складі в межах 3-100 мкм, а також характеризуватися необхідними текучими властивостями. Такий опір забезпечується шляхом капсулювання часток емалі гідрофобними речовинами. Адгезія порошку до сталеву основи повинна бути > 75 %. Необроблений склопорошок повинен мати в нормальній атмосфері максимально можливий власний електроопір, не нижче 10^6 - 10^7 Ом·м [4, 5, 6].

Основні експлуатаційні властивості захисного емалевого покриття баків водонагрівачів за вказаними вище стандартами: водостійкість (втрати маси шах $3,5 \text{ г/м}^2$), кислотостійкість - клас AA, термостійкість - 3 цикли до 200 °С, безпечність для організму людини, міцність зчеплення емалевого покриття з металеву основою - 4-5 балів (на удар), температурний інтервал випалу покриття - 830 - 860 °С.

Задачею даної корисної моделі є розробка складу безнікелевої склоемалевої фрити для одержання за порошковою електростатичною технологією безґрунтових водо-, хімічно- та термостійких захисних покриттів на сталевих баках водонагрівачів. Задача розробки ускладнюється необхідністю створення безґрунтового склоемалевого покриття із необхідними комплексом властивостей (DIN 4753), не застосовуючи як активатор зчеплення оксид нікелю NiO.

Відомі розробки в галузі створення безґрунтових фрит для електростатичного нанесення на сталеві деталі побутових виробів. Так, наприклад, склад склоемалевої фрити, що включає SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , Fe_2O_3 , MnO_2 , NiO , CuO та F відрізняється тим, що додатково містить оксиди кобальту CoO та барію BaO в 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; ($\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2+\text{NiO}+\text{CoO}+\text{CuO}$) - 0,5-12,5, F - 0-4,0 при цьому ($\text{CoO}+\text{NiO}$) - 0,5-1,2 [7]. Використання цієї фрити можливо при застосуванні електростатичної порошкової технології нанесення склоемалевих покриттів на сталеві деталі побутової техніки. Але покриття із цієї фрити характеризуються недостатньою хімічною стійкістю для водонагрівальної апаратури. Крім того, в даній фриті вміст оксиду нікелю складає 0,5 - 0,8 мас. %, що перевищує допустимі європейськими нормами концентрацію. Згідно з Directive REACH 1907-2006 вміст NiO у фриті повинен складати $< 0,1$ мас. %.

За умовами експлуатації (середовище гарячої води та водяної пари) захисного покриття подібною є розробка фрити для одношарового емалювання сталевих труб для гарячого водопостачання. Так наприклад, відома безґрунтова фрита, яка вміщує, мас. %: SiO_2 50,0-65,0; B_2O_3 0,5-10,0; TiO_2 0,5-6,2; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$ 15,0-25,0; $\text{CaO}+\text{MgO}$ 2,0-10,0; ZrO_2 4-12, CoO 0,5-1,0; NiO 1,0-2,5; MnO_2 2-10,0 [8]. Необхідно відзначити, що запропонований склад безґрунтового склоемалевої фрити містить вартісний оксид літію Li_2O та оксид нікелю NiO, заборонений європейськими нормами. Безґрунтове покриття з цієї фрити наноситься за шлікерною технологією, що дає можливість забезпечення експлуатаційних властивостей захисного покриття не лише за рахунок складу склоемалевої фрити, але і шляхом введення тугоплавких добавок на млин.

Найбільш близькою за технічною суттю є фрита для одержання водостійкого склоемалевого безґрунтового покриття. Хімічний склад фрити наступний, мас. %: SiO_2 - 52,3; B_2O_3 - 7,4; TiO_2 - 1,1; Al_2O_3 - 0,5; CaO - 0,003; Fe_2O_3 - 0,05; Na_2O - 17,1; K_2O - 0,007; BaO - 0,003; ZrO_2 - 10,2; ZnO - 0,3; TiO_2 - 1,1, NiO - 0,1, Li_2O - 5,2, F - 4,09, CuO - 0,2, CoO - 0,5, MnO - 0,9. Фрита вказаного хімічного складу є лише основою для отримання захисного покриття з комплексом необхідних

властивостей - водостійкості, хімічної стійкості та термостійкості [9]. Але вказані показники властивостей безґрунтового емалевого покриття забезпечуються лише при шлікерній технології нанесення, тобто з урахуванням обов'язкових добавок на млин, кількість яких досягає 50 % від маси фрити. До таких добавок належить, зокрема, тонкомелений кварцовий пісок, циркон або глинозем, які значно підвищують хімічну стійкість захисного склоемалевого покриття. При використанні порошкової електростатичної технології весь комплекс експлуатаційних властивостей покриття досягається тільки за рахунок хімічного складу фрити. Одним із основних недоліків даної фрити є вміст компонентів-алергенів, таких як оксид нікелю NiO, який в даному випадку вводиться в якості активатора зчеплення. Окрім того, у даному складі склоемалевої фрити міститься оксид літію Li₂O, який є дуже дорогим сировинним матеріалом. Таким чином, ця фрита не може використовуватися для отримання за порошковою електростатичною технологією захисного склоемалевого покриття для внутрішніх сталевих баків водонагрівачів.

Основною задачею розробки нашої корисної моделі було створення безґрунтового водостійкого склоемалевого покриття з наступними властивостями: температурний інтервал випалу покриття - 830-860 °C; водостійкість покриття (втрати маси max 3,5 г/м²), кислотостійкість - клас AA, міцність на удар - 10Н без руйнувань; значення власного питомого електроопору тонкодисперсного порошку фрити $\rho_v > 10^8$ Ом·м для забезпечення адгезії тонкодисперсних порошоків до сталеві деталі >75 % при технології електростатичного нанесення емалі. Крім того, враховуючи сучасні екологічні та економічні вимоги, важливим було виключити із складу склоемалі один із основних активаторів зчеплення оксид нікелю NiO згідно Directive REACH 1907-2006.

Задачею було розв'язане шляхом розробки склоемалевої фрити для електростатичного порошкового нанесення, що включає оксиди кремнію, бору, оксиди лужних та лужноземельних металів, оксиди металів змінної валентності та фторвмісний компонент при наступному співвідношенні, мас. %: SiO₂ - 50,0-58,0; B₂O₃ - 10,0-18,0; TiO₂ - 0,1-4,0; ZrO₂ - 0,1-4,0; Al₂O₃ - 0,1-5,0; CaF₂ - 0,1-5,0; (Na₂O+K₂O) - 10,0-20,0; (CaO+BaO) - 2,0-10,0; (Fe₂O₃+MnO₂+CoO+CuO) - 5,0-10,0, при цьому із складу було виключено NiO. Для підвищення хімічної та водостійкості емалевого покриття склоемалева фрита містить оксиди цирконію ZrO₂ та титану TiO₂ у співвідношенні 1:1, мас. %. З метою забезпечення міцності зчеплення покриття зі сталевією основою склоемалева фрита вміщує комплексний активатор зчеплення у складі (Fe₂O₃+MnO₂+CoO+CuO) - 5,0-10,0.

Захисне водостійке склоемалеве покриття із запропонованої склоемалі, яке наноситься за енергоресурсозберігаючою порошковою електростатичною технологією, характеризується високою міцністю зчеплення із маловуглецевими сталями марок 08кп, 08пс, ЕК-2, 06ФБЮАР, 08ЮР та ін., яка забезпечується завдяки розробленому складу комплексного активатора зчеплення при випалі покриття в інтервалі температур 830-860 °C.

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 AA, водостійкість - втрати маси після кип'ятіння впродовж 504 годин складають $\leq 3,5$ г/м², що відповідає нормам міжнародного стандарту DIN 4753.

В лабораторних умовах було виготовлено 4 склади запропонованої емалі, два склади за вказаними межами та, для порівняння, склад емалі найближчого аналога, які наведено в таблиці 2. Склоемалі одержували за традиційною технологією, яка включає: шихтування сировинних матеріалів, варку в лабораторній електричній печі із карбід-кремнієвими нагрівачами при температурі 1250-1320 °C до готовності склорозплаву з наступною грануляцією в воду, сушіння одержаного грануляту (фрити). Помел фрити із додаванням гідрофобної кремнійорганічної рідини (ГКР) в кількості 0,3 % від маси фрити проводили у фарфорових млинах до проходження порошку крізь сито №0063. ГКР додавали з метою створення на поверхні порошку гідрофобної плівки-капсулянту, яка забезпечує текучість (флюїдизацію) порошку на рівні 80-120 г/30сек та електростатичну адгезію порошку в межах 75-90 %. Одержані порошки наносили на зразки із сталей марок ЕК-2, 08кп, 08пс, 06ФБЮАР та проводили випал одношарових безґрунтових покриттів при температурі 820-840 °C впродовж 4 хвилин. Товщина безґрунтових покриттів знаходилась в межах 150-350 мкм.

Таблиця 2

Оксидний склад	Прототип	За межами	1	2	3	4	За межами
SiO ₂	52,3	40,0	51,0	52,0	55,0	56,0	58,49
B ₂ O ₃	7,4	10,0	13,0	18,0	12,0	13,8	19,31
TiO ₂	1,1	0,05	2,0	3,0	1,0	0,1	4,1
ZrO ₂	10,2	0,05	2,0	3,0	1,0	0,1	4,1
Na ₂ O	17,1	18,5	16,0	13,5	17,0	14,0	9,4
K ₂ O	0,007						
CaO	0,003	10,5	4,5	2,5	4,0	3,0	1,5
BaO	0,003						
Al ₂ O ₃	0,5	4,1	2,0	4,0	1,0	4,0	0,09
Fe ₂ O ₃	0,05	10,5	4,0	3,0	6,0	5,0	3,0
MnO	0,9						
CuO	0,2						
CoO	0,5						
NiO	0,1	-	-	-	-	-	-
ZnO	0,3	-	-	-	-	-	-
Li ₂ O	5,2	-	-	-	-	-	-
F ₂	4,09	-	-	-	-	-	-
CaF ₂	-	5,5	4,5	1,0	3,0	4,0	0,01

Електростатичну адгезію склоемалевих порошків до сталевих деталей визначали за стандартною методикою [6]. Питомий електроопір вимірювали з використанням тераметра Е 6-1 3А.

До критеріїв якості безґрунтового склоемалевого покриття належать наступні показники: міцність на удар -10Н без руйнувань - визначали за DIN 51155, TSO 2723; хімічна стійкість та водостійкість емалевих покриттів - DIN ISO 2722, DIN 4753. Термічна стійкість склоемалевих покриттів визначалась методом теплосмін 20 - 200 - 20 °С у відповідності до сучасних європейських стандартів - ISO 2747, 2723, DIN 4753.

Показники властивостей розроблених склоемалевих порошків та покриттів з них наведені в таблиці 3.

Таблиця 3

Властивості	Прототип	За межами	1	2	3	4	За межами
Власний питомий електроопір фрити ρ_v , (Ом·м)	10 ⁷	10 ⁶	10 ⁹	10 ⁹	10 ⁹	10 ⁹	10 ⁹
Питомий електроопір емалевих порошків з капсулянтном ρ_v , (Ом·м)	10 ¹⁰	10 ⁹	10 ¹²	10 ¹²	10 ¹²	10 ¹²	10 ¹²
Електростатична адгезія порошку, %	65	65	85	80	85	83	79
Текучість (флюїдизація) порошку, г/30 сек	-	88	110	115	118	120	105
Температура випалу покриття, °С	870-880	780-800	830-840	830-840	830-840	830-840	850-880
Міцність на удар, 10Н	без пошкоджень	без пошкоджень	без пошкоджень	Пошкодження d>1,5 мм	без пошкоджень	без пошкоджень	Пошкодження d>3 мм
Хімічна стійкість покриття, клас	A-B	B-C	AA	A	AA	AA	AA
Водостійкість покриття, г/м ²	4,5	18,8	<3,5	4,8	<3,5	<3,5	<3,5
Термічна стійкість покриття, цикли	3	2	≥5	≥5	5	4	1

Висока хімічна, водо- та термічна стійкість покриттів досягались завдяки наявності в складах склоемалей SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 у запропонованих межах.

5 Міцність зчеплення склоемалевих покриттів зі сталеву основою забезпечується за рахунок запропонованого співвідношення активаторів зчеплення - оксидів металів змінної валентності MnO_2 , Fe_2O_3 , CoO , CuO .

Як свідчать дані показників властивостей, наведені в таблиці 3, розроблені склоемалеві покриття відповідають експлуатаційним вимогам, що пред'являються до захисних склоемалевих покриттів для нагрівальної апаратури.

10 Джерела інформації:

1. Технология эмали и защитных покрытий: [Учеб. пособие] / [Брагина Л.Л., Зубехин А.П., Белый Я.И. др.]; под. ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина - Харьков: НТУ "ХПИ"; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. - 484 с.

15 2. Maskall K.A., White D. Vitreous Enamelling Practics. - Oxford-New York: Pergamon Press, 1986. - 112 p.

3. Wassererwärmer und Wassererwärmungsanlagen für Trink-und Betriebswasser. Wasserseitiger Korrosionsschutz durch Emaillierung Anforderungen und Prüfung (DIN 4753-3:2011-11).- Berlin: DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 2011. - III, 7 s.- (Europischen Standard)

20 4. Лившиц М.Н. Автоматизация эмалирования и окраски санитарно- технических изделий с применением коронного разряда / М.Н. Лившиц. - М.: Стройиздат, 1964. - 48 с.

5. Шальгина О.В. Влияние поликатионного эффекта в стеклах системы $\text{RO} - \text{R}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ на их адгезию к стальной поверхности / Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". - Харків: НТУ "ХНІ" - № 14.-2005. - С.115-121.

25 6. Pagliuca S., Faust W.: Porcelain (Vitreous) Enamel, Tipografia Commerciale srl, Mantova, 2011, P.

7. Фритта для безгрунтового емалевого покриття: А.с. 1654277 СССР, МКИ³ С03С8/08 Штейнберг С.Н., Вебер В.И., Заякина Т.Н., Пацков В.В.; Каз. гос. н.-и. и проект ин-т нефт. пром-ти. - №4700595/33; Заявл. 05.06.89; Опубл. 07.06.91, Бюл №21.

30 8. Пат. № 2036174 РФ, МПК⁷ С03С8/00. Фритта безгрунтовой эмали / Азовкина М.Г., Жуковский Н.К., Литвинов В.П., Семибратов Ю.В., Сиротинский А.А., Ковалевский В.Б.; заявитель и патентовладелец: Азовкина М.Г., Жуковский У.К., Литвинов В.П., Семибратов Ю.В., Сиротинский А.А., Ковалевский В.Б. -№ 5054693; заявл. 15.07.1992; опубл. 27.05.1995, Бюл. № 33.

35 9. Pat. 7410672 B2 US, Int. Cl. B05D3/02. Water-resistant porcelain enamel coatings and method of manufacturing same / James D. Waters, Ray O. Knoeppel, Glenn Pfendt; assignee AOS Holding Company, Wilmington DE. - № 10/190957; filed jul. 8, 2002; date of patent aug. 12, 2008.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

40 Склофритта для безгрунтового водостійкого емалевого покриття, яка містить оксиди SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , BaO та фторид кальцію CaF_2 , який **відрізняється** тим, що додатково містить: оксиди цирконію ZrO_2 та титану TiO_2 у масовому співвідношенні 1:1; оксиди кобальту CoO , мангану MnO_2 , купруму CuO та феруму Fe_2O_3 для забезпечення міцності зчеплення безгрунтового покриття зі сталеву основою при наступному співвідношенні компонентів,
45 мас. %: SiO_2 - 50,0-58,0; B_2O_3 - 10,0-18,0; TiO_2 - 0,1-4,0; ZrO_2 - 0,1-4,0; Al_2O_3 0,1-5,0; CaF_2 - 0,1-5,0; $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ - 10,0-20,0; $(\text{CaO}+\text{BaO})$ - 2,0-10,0; $(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2+\text{CoO}+\text{CuO})$ - 5,0-10,0.

Комп'ютерна верстка В. Мацело

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