

*Канд. техн. наук О. В. Шалигіна, О. П. Одинцова  
(НТУ «Харківський політехнічний інститут»,  
м. Харків, Україна)*

## **Силікатні покриття коричневої гами кольорів для захисту побутової техніки**

### **Вступ**

Силікатні покриття відрізняються комплексом експлуатаційних та фізико-хімічних властивостей, що визначають їх унікальність та перевагу у порівнянні із найкращими відомими захисними покриттями по металах, таких як сталь, алюміній, чавун, титан та ін., а також широкий спектр застосування, зокрема для захисту побутової техніки, нагрівальної апаратури, архітектурно-будівельних елементів, посуду, трубопроводів тощо.

Серед існуючих на сьогодні технологій найбільш сучасною є технологія нанесення тонкодисперсних силікатних склоемалевих порошків в електростатичному полі POESTA (Powder Electrostatic Application), яка в поєднанні з енергозберігаючими режимами випалу дозволяє отримувати високоякісні захисні покриття при дотриманні високих показників ресурсозбереження та екологічних вимог [1].

На сьогоднішній день в Україні виробництво побутової техніки із захисними силікатними покриттями, зокрема газових та електричних плит, проводиться за енергоресурсозберігаючою технологією POESTA підприємствами ПАТ «Грета» (Дружківський завод газової апаратури) та ПАТ «ДЗГ і ЕПА» (Донецький завод газової та електричної побутової апаратури), який входить в Групу-Холдинг «Норд». При виробництві своєї продукції вони використовують три типи силікатних склоемалевих порошків — ґрунтові, покривні та безґрунтові, кожен з яких виконує певні функції: ґрунтове покриття забезпечує міцність зчеплення з металеву основою, покривне — експлуатаційні та декоративні властивості, а безґрунтове — поєднує в собі одночасно характеристики ґрунтового і покривного шарів.

Типовими кольорами захисних покриттів побутових плит є білий, сірий, чорний та коричневий [2]. За стандартною схемою виробництва такі покриття отримуються шляхом послідовного нанесення та випалу ґрунтового та покривного склоемалевих

шарів. Для одержання покриттів коричневої гама кольорів використовують тонкодисперсні порошки імпортного виробництва, які містять пігменти. На сьогоднішній день не виявлені дані щодо складів безґрунтових одношарових безпігментних силікатних покриттів коричневого кольору, призначених для порошкової електростатичної технології. Підприємства вимушені використовувати коричневі одношарові покриття з пігментами. Використання порошоків, які містять пігменти, може вести за собою низку проблем. До них зокрема відносяться:

— різноколірність покриття, яка обумовлена різними значеннями питомого електроопору тонкодисперсного силікатного порошку та пігменту;

— вигоряння цих пігментів під час випалу покриттів, у результаті чого на готовому виробі можуть з'являтися дефекти — уколи на покритті.

Що стосується порошкової електростатичної технології, то вона дуже обмежує можливість нанесення порошоків, отриманих із фрит з додаванням пігментів [3]. Тому метою даної науководослідної роботи є розробка складів склоемалевих фрит для отримання одношарових коричневих силікатних покриттів без додавання пігментів на сталевих деталях побутових газових та електричних плит із застосуванням порошкової електростатичної технології нанесення POESTA.

### Експериментальна частина

Розробка складів силікатних склоемалевих фрит для одержання за порошковою електростатичною технологією POESTA одношарових безпігментних покриттів коричневої гама кольорів проводилася з урахуванням наступних вимог:

— легкоплавкість — температура випалу покриття з силікатних склоемалевих фрит має знаходитись у межах 820—830 °С згідно з вимогами підприємств — виробників емальованої продукції до показників ресурсоенергозбереження;

— високі значення власного електроопору силікатної емалевої фрити ( $\rho \geq 10^8$  Ом·м), які обумовлені особливостями технології POESTA;

— хімічна стійкість готового силікатного покриття — клас А відповідно до EN 14483-1-9 та ISO 28706-2-2008;

— достатня міцність зчеплення покриття з металевою основою — відповідно до ISO 4532 та EN 10209 an. D;

— постійність кольорових характеристик безґрунтових силікатних покриттів.

Для досягнення поставленої мети була прийнята робоча гіпотеза досліджень — отримання за порошковою електростатичною технологією на сталевих деталях одношарових безпігментних хімічностійких захисних покриттів коричневої гама кольорів із заданими плавкісними, експлуатаційними та кольоровими характеристиками можливе шляхом синтезу лужнобороалюмосилікатної скломатриці, склад якої обумовлює задані параметри плавкісних характеристик, хімічної стійкості і високі значення власного питомого електроопору за рахунок забезпечення прояву полікатіонного ефекту, та введенням в неї розробленого комплексного активатора зчеплення (КАЗ), що одночасно виконуватиме функції іонного забарвлюючого комплексу [4].

Відповідно до мети цієї роботи, яка має науково-прикладний характер, та з урахуванням вимог вітчизняних підприємств — виробників побутової техніки, температурний інтервал випалу силікатних покриттів має складати 820—830 °С. Ці параметри обумовлені режимами роботи промислових печей випалу на вказаних підприємствах. На підприємстві ПАТ «Норд» працює електрична конвеєрна піч, а на ПАТ «Грета» випал покриттів відбувається в малоінерційній конвеєрній печі з газовим обігрівом. Необхідно відзначити, що температурний інтервал випалу не залежить від типу теплоносія випалювальних печей.

Основою хімічно стійких відносно легкоплавких фрит з підвищеними показниками власного питомого електроопору була обрана лужнобороалюмосилікатна система  $RO-RO_2-B_2O_3-SiO_2$ , де  $RO$  — сумарний вміст лужноземельних оксидів  $BaO+CaO$ ;  $RO_2$  — сума оксидів лужних металів  $Na_2O+K_2O$ . У цій системі були синтезовані експериментальні склади силікатних скломатриць (СМ) — основи емалевих фрит, які вміщували наступні склоутворюючі оксиди в кількості, мол. %:  $SiO_2$  — 52,0—62,0 і  $B_2O_3$  — 15,0—20,0 у співвідношенні  $SiO_2 : B_2O_3$  — 3: 1; модифікуючі  $Na_2O + K_2O$  — 15,0—18,0 та  $BaO+CaO$  — 5,5—8,5 у співвідношеннях 4 : 1 та 1 : 1 відповідно. Також був введений фторвмісний компонент як флюс. Хімічні склади чотирьох експериментальних скломатриць наведено в табл. 1.

Варіння експериментальних складів проводили в корундових тиглях у лабораторній електричній печі з карбідкремнієвими нагрівачами. Максимальна температура варіння складала 1300 °С, тривалість — від 50 до 60 хв із ізотермічною витримкою 20—30 хв за максимальної температури і наступною грануляцією склорозплаву у воду.

Хімічні склади експериментальних скломатриць

Компонент	Вміст компонентів в експериментальних складах скломатриць (СМ), мол. %			
	СМ-1	СМ-2	СМ-3	СМ-4
SiO <sub>2</sub>	59,4	61,5	60,5	58,6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,0	16,0	17,0	16,0
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	18,0	16,5	15,0	17,0
CaO + BaO	5,6	6,0	7,5	8,4
CaF <sub>2</sub>	4,0	4,0	4,0	4,0

Для проведення досліджень власного питомого електроопору отриману внаслідок грануляції склофриту висушували в сушильній шафі до постійної ваги та подрібнювали в лабораторних кульових млинах до тонкодисперсного порошку з розмірами часток 3—60 мкм.

З метою підвищення питомого електроопору та забезпечення плинності (флюїдизації) проводили гідрофобізацію тонкодисперсних склопорошків шляхом додавання 0,15 % кремнійорганічної рідини на кінцевій стадії помелу. Електроопір тонкодисперсних склопорошків  $R$  визначали на лабораторному стенді, що складається з термокамери, обладнаної термомпарою, вимірника опору (тераометру Е-6-13-А), вимірювального пристрою і автотрансформатора для нагрівача елементів термокамери [5]. За отриманими даними за формулою (1) були проведені розрахунки питомого електроопору  $\rho$  та побудовані графіки залежності  $\lg \rho$  від температури.

$$\rho = \frac{R\pi d^2}{4l}, \quad (1)$$

де  $\rho$  — питомий електроопір скломатеріалу;  $R$  — показник електроопору на приладі;  $d$  — діаметр касети із скломатеріалом;  $l$  — товщина шару скломатеріалу в касеті.

На рис. 1 наведено температурну залежність зміни власного питомого електроопору порошку експериментального складу СМ-4.

Значення  $\lg \rho$  тонкодисперсного порошку склофриту (без гідрофобних капсулянтів — ГКР) визначали в режимі нагрів — охолодження 20—300—20 °С. Для складів СМ-1 та СМ-2 початкове (до нагрівання) значення  $\lg \rho$  при 20 °С знаходиться в межах 6,8—7,6, а для складів СМ-3 та СМ-4 — 9,2—9,9; а кінцеве значення  $\lg \rho$  після нагріву до 300 °С та охолодження до 20 °С

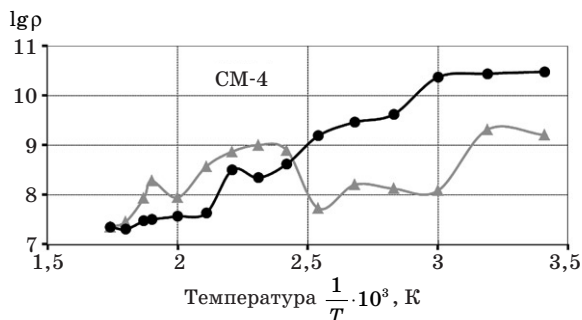


Рис. 1. Графік залежності  $lgr$  порошку експериментального складу СМ-4 від температури випробування:  $\blacktriangle$  — нагрів;  $\bullet$  — охолодження

дорівнює 9,13—9,97 для складів СМ-1 та СМ-2 та 10,35—10,5 для складів СМ-3 та СМ-4. Виходячи із отриманих даних, найвищі значення  $lgr$  має експериментальний склад СМ-4 — 10,48. Тому за електричними властивостями склад СМ-4 є найбільш оптимальним як основа для складу фрити, призначеної для порошкового електростатичного нанесення.

У роботі були проведені визначення плавкісних характеристик експериментальних стекол серії СМ- $n$ , де  $n$  — порядковий номер складу скломатриці, до яких відноситься крайовий кут змочування  $\theta^\circ$  та температурний інтервал випалу готового покриття.

За результатами експериментів встановлено, що експериментальний склад СМ-4 найбільше відповідає наведеним вимогам та може бути використаний як скломатриця-основа легкоплавких склоемалей для електростатичного нанесення. Експериментально встановлені значення електричних та плавкісних властивостей наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Електричні та плавкісні характеристики скломатриць

Маркування експериментального складу скла	Плавкісні характеристики		Електричні характеристики $lgr$
	Температура випалу $T_{\text{вип.}}$ , $^\circ\text{C}$	Температура змочування (за якої $\theta = 20^\circ$ )	
СМ-1	820	810	9,13
СМ-2	840	825	9,97
СМ-3	830	820	10,35
СМ-4	810	800	10,48

Однією із проблем отримання за технологією POESTA одношарових безпігментних силікатних покриттів коричневої гама кольорів є звуження можливостей їх забарвлення. За традиційною шлікерною технологією, зазвичай забарвлення відбувається шляхом введення пігментів на стадії помелу — приготування шлікеру. Технологія POESTA виключає таку можливість. Тому вирішення проблеми забарвлення покриттів у певний колір проводилося шляхом розробки такого забарвлюючого комплексу, який при введенні в шихту на варіння буде забарвлювати скломасу за іонним механізмом та забезпечить одночасно достатню міцність зчеплення безґрунтового силікатного покриття зі сталеву основою в інтервалі випалу 820—830 °С.

Враховуючи особливості технології POESTA, для забарвлення силікатних склоемалевих покриттів у кольори коричневої гама був обраний саме іонний механізм. Завдання ускладнювалося необхідністю одночасного забезпечення міцності зчеплення покриття зі сталеву основою. Виявлені дані про подібні попередні розробки містили у своєму складі NiO як слабкофарбуючий активатор зчеплення. Однак у зв'язку із практичною заборонаю використання NiO (до 0,1 %), згідно із директивою REACH 2006-ан.5, як сильного алергену, необхідним було розробити забарвлюючий комплекс із таким співвідношенням компонентів-барвників, щоб задовольняти всі вищевказані вимоги.

Із використанням вищевикладених положень був розроблений регулюючий іонний забарвлюючий комплекс багатоконпонентного складу, який має мінімальну кількість NiO або не містить його зовсім і одночасно забезпечить необхідну міцність зчеплення покриття зі сталеву основою в інтервалі випалу 820—830 °С. До складу комплексу входять оксиди Mn, Cu, Fe та Co (менше 0,4 %). Так, CoO забезпечує лише синє забарвлення скла та скломатеріалів різної інтенсивності, CuO залежно від валентного стану — від зеленого до блакитного, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — жовтий, іноді коричневий, MnO<sub>2</sub> — від рожевого до інтенсивно фіолетового, рідко відтінки коричневого. У даній роботі була поставлена задача отримати покриття розширеного спектру коричневої гама кольорів різної насиченості відповідно до RAL 8015—8023. Тому при розробці були отримані співвідношення зазначених оксидів металів, які забезпечують забарвлення за іонним механізмом безґрунтових силікатних покриттів у кольори коричневої гама [6]. Співвідношення компонентів забарвлюючого комплексу змінювали відповідно, мас. %: MnO<sub>2</sub> — від 4,0 до 6,0; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — від 2,0 до 5,0; CoO — від 0,2 до 0,4; CuO — від 2,0 до 3,5 —

табл. 4 [7—10]. На основі створеної нами скломатриці-основи була розроблена серія експериментальних складів одношарових безпігментних коричневих силікатних покриттів із маркуванням ESB-*n*, де *n* — порядковий номер складу — табл. 3.

Таблиця 3

Хімічні склади експериментальних склоемалевих фрит серії ESB

Компонент	Вміст компонентів в експериментальних складах склофрит, мас. %				
	ESB-1	ESB-2	ESB-3	ESB-4	ESB-5
SiO <sub>2</sub>	48,2	49,6	47,3	47,8	48,7
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,0	16,0	17,0	16,0	18,0
Na <sub>2</sub> O	13,5	13,5	13,5	13,5	15,0
K <sub>2</sub> O					
CaO	5,0	6,0	4,5	5,5	5,0
BaO					
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	5,0	3,0
ZrO <sub>2</sub>					
MnO <sub>2</sub>	4,0	4,0	6,0	3,5	3,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	4,0	4,0	4,5	2,0
CoO	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2
CuO	3,0	2,5	3,5	2,0	2,0
NiO	0,1	—	—	—	0,1
CaF <sub>2</sub>	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0

Склад ESB-1 характеризується хімічною стійкістю класу А за EN 14483-1-9 та ISO 28706-2-2008, міцністю зчеплення за ISO 4532 і EN 10209 ап. D 1—2 бали та рівномірним коричневим кольором. За класичними даними, склад безґрунтової склоемалевої фрити повинен містити компоненти, які відповідають за міцність зчеплення. Серед них — NiO, який міститься у цьому складі у кількості 0,1 %, що дозволено санітарно-гігієнічними нормами. Були синтезовані ще три безнікелеві склади, серед яких склад ESB-2 має достатню міцність зчеплення, але дуже темний колір через значний вміст CoO — 0,4 %. ESB-3 містить

6,0 мас. %  $MnO_2$ , що негативно впливає на хімічну стійкість безґрунтового склоемалевого покриття. В свою чергу коричневий колір, достатню міцність зчеплення 1—2 бали та відмінну хімічну стійкість класу А, яка обумовлена присутністю  $ZrO_2$  та  $TiO_2$ , має покриття складу ESB-4. Синтезований склад ESB-5 має достатньою міцністю зчеплення за рахунок комплексу активаторів, необхідне коричневе забарвлення завдяки розробленому забарвлюючому комплексу ( $CoO : CuO : NiO : MnO_2 : Fe_2O_3$ ), а також хімічну стійкість готового склоемалевого покриття — клас А.

Таблиця 4

Колірні характеристики силікатних покриттів

Маркування зразка	Співвідношення компонентів забарвлюючого комплексу $MnO_2 : Fe_2O_3 : CoO : CuO$ , мас. %	Колір покриття	RAL
ESB-1	4,0:5,0:0,2:3,0	Темно-коричневий	8017
ESB-2	6,0:4,0:0,2:2,5	Коричнево-чорний	8018
ESB-3	4,0:4,7:0,4:3,5	Коричнево-чорний	8018
ESB-4	4,5:4,5:0,2:3,0	Коричневий	8016
ESB-5	3,0:2,0:0,2:2,0	Коричневий	8017

Тонкодисперсний склоемалевий порошок експериментальних фрит наносили на металеву підложку, в результаті чого були отримані п'ять безґрунтових покриттів з температурним інтервалом випалу 820—830 °С.

Визначення хімічної стійкості (кислотостійкості) експериментальних емалевих покриттів проводили за експрес-методом «проба плямою» відповідно до EN 14483-1-9. На експериментальні зразки наносили 10 % -вий розчин лимонної кислоти та витримували 15 хв. Потім зразки промивали холодною водою, візуально оцінювали пошкодження поверхні емальованих зразків та проводили кваліфікацію за DIN 51150. Клас хімічної стійкості визначають за наступною класифікацією: АА — не виявлено яких-небудь змін; А — слабе потьмяніння, при штрихуванні олівцем не виявляються межі плями; В — помітне потьмяніння, при штрихуванні плями олівцем виявляються межі плями, штрихування стирається сухою ганчіркою; С — те ж, але штрихування стирається лише вологою ганчіркою; D — груба матовість.



## Результати та їх обговорення

Характеристики експериментальних складів безґрунтових коричневих склоемалей наведено у табл. 4 та 5. Аналізуючи розроблені склади безґрунтових забарвлених склоемалей серії ESB та їх фізико-хімічні, технологічні і експлуатаційні характеристики, можна зробити висновок, що за хімічною стійкістю всі синтезовані склади, крім ESB-3, відповідають вимогам, висунутим на початковій стадії розробки. Колірним характеристикам відповідають склади ESB-1, ESB-4 та ESB-5. Враховуючи також заданий температурний інтервал випалу покриттів 820—830 °С, підходять склади ESB-4 та ESB-5.

Таблиця 5

Характеристики експериментальних складів

Склад серії ESB	Клас хімічної стійкості	Температура випалу готового покриття	Колір склоемалі
ESB-1	A	845	Темно-коричневий
ESB-2	A	840	Коричнево-чорний
ESB-3	C	810	Коричнево-чорний
ESB-4	AA	830	Коричневий
ESB-5	AA	820	Коричневий

## Висновки

Таким чином, розроблено безнікелевий забарвлюючий комплекс складу  $MnO_2 : Fe_2O_3 : CoO : CuO$  в їх оптимальних співвідношеннях 4,5 : 4,5 : 0,2 : 3,0, введення якого в синтезовану лужноборосилікатну скломатрицю-основу одночасно забезпечує для силікатного покриття міцність зчеплення зі сталеву основою та дозволяє одержати за порошковою електростатичною технологією одношарові безпігментні хімічно стійкі покриття коричневої гама кольорів відповідно до міжнародної класифікації RAL 8015—8023.

## Бібліографічний список

1. Шалигіна О. В. Безґрунтові коричневі склоемалеві покриття для побутової техніки / О. В. Шалигіна, О. П. Одинцова // Шоста Університетська наук.-практ. студ. конф. магістрантів НТУ «ХП», 27—29 берез. 2012 р. : тези допов. — Х. : НТУ «ХП», 2012. — С. 31.

2. Шалыгина О. В. Получение покровных светлоокрашенных стеклоэмалей для порошковой электростатической технологии / О. В. Шалыгина, А. П. Одинцова

ва, Л. Л. Брагіна // Вісник Нац. техн. ун-ту «ХП». — Х. : НТУ «ХП», 2011. — № 65. — С. 156—161. — (Темат. вип. «Хімія, хімічна технологія та екологія»).

3. *Одинцова О. П.* Світлозабарвлені покривні склоемалі коричневої гама для порошкової електростатичної технології / О. П. Одинцова, О. В. Шалигіна // Всеукр. конкурс студ. наук. робіт з напрямку «Хімічні технології», 21—22 берез. 2013 р., Дніпропетровськ : зб. тез допов. II туру. — Дніпропетровськ, 2013. — С. 34.

4. *Одинцова О. П.* Іонний механізм забарвлення безґрунтових склоемалевих покриттів коричневої гама / О. П. Одинцова, О. В. Шалигіна // Сьома Університетська наук.-практ. студ. конф. магістрантів НТУ «ХП», 26—28 берез. 2013 р. : тези допов. — Х. : НТУ «ХП», 2013. — С. 22.

5. Методичні вказівки до лабораторної роботи «Визначення плавкості емалей» по курсу «Хімічна технологія емалей та захисних покриттів», «Виробництво скла та емалей», ОТГНСМ для студентів спеціальності 091606 усіх форм навчання / уклад. Л. Л. Брагіна, В. В. Резнікова, Н. П. Соболев. — Х. : НТУ «ХП», 2001. — 14 с.

6. *Гулоян Ю. А.* Комплексная оценка ионного окрашивания стекол соединениями переходных металлов / Ю. А. Гулоян // Стекло и керамика. — 2007. — № 5. — С. 7—12.

7. *Шалыгина О. В.* Основные механизмы окрашивания защитных силикатных покрытий / О. В. Шалыгина, А. П. Одинцова // Технология и применение огнеупоров и техн. керамики в пром-сти : междунар. науч.-техн. конф., г. Харьков, 16—17 апр. 2013 г. : тез. докл. — Х. : Оригинал, 2013. — С. 88—91.

8. *Одинцова О. П.* Розробка світлозабарвлених емалей для побутових плит / О. П. Одинцова, О. В. Шалигіна // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XIX міжнар. наук.-практ. конф., м. Харків, 1—3 черв. 2011 р. : тези допов. у 4-х ч. — Х. : НТУ «ХП», 2011. — Ч. 2. — С. 255.

9. *Bygalski W.* Emaliowanie elektrostatyczne metoda sucha (Сухое электростатическое эмалирование) / Bygalski Wladislaw, Nocun Marek, Kuczek Barbara // Szklo i ceram. — 1987. — Т. 38, № 5—6. — С. 123—124.

10. А. с. 1595806 СССР, МКИ С 03 с 8/06. Фритта для эмалевого покрытия / Геокчян О. К., Халатян А. А., Мурадян, Вардадян Т. С. — № 4414818/23-33 ; заявл. 25.04.88 ; опубл. 30.09.90, Бюл. № 36. — 3 с.

*Рецензент к. т. н. Савіна Л. К.*