

*Канд. техн. наук О. В. Шалигіна,
В. А Павелкова, Л. О. Гаврилiна,
(НТУ «Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків, Україна)*

Захисні безпiгментні покриття сiрого кольору для порошкової електростатичної технології

Вступ

За основними функціями склоемалі поділяються на ґрунтові, покривні, безґрунтові, бортові та декоративні. Ґрунтова емаль являє собою проміжний шар між металом і покривною емаллю, що забезпечує міцне з'єднання цих різних за своєю природою матеріалів. Покривні емалі призначені для придання покриттю необхідних споживчих і декоративних властивостей. У сучасних економічних умовах для отримання покриттів на сталевих деталях побутової техніки, архітектурно-будівельних панелей, пластин теплообмінних агрегатів та багатьох інших доцільним є використання ресурсоенергозберігаючої порошкової електростатичної технології POESTA (Powder Electrostatic Application).

Проведений аналіз науково-технічної літератури підтвердив відсутність існуючих складів покривних склоемалевих покриттів сiрого кольору для технології POESTA, які не містять пігментів. Наявність у складах склоемалевих порошоків пігментів значно погіршує якість покриттів та стабільність їх колірних характеристик.[1]. Це пояснюється наступним фактом: склоемаль і пігмент — матеріали різної природи, аморфні і кристалічні відповідно, що визначає різницю значень їх власного питомого електроопору і обумовлює нерівномірність розподілення часток на поверхні деталі.

Нашу роботу присвячено розробці складів покривних склоемалевих фрит для отримання за порошковою електростатичною технологією безпiгментних покриттів сiрого кольору. З метою визначення експлуатаційних характеристик склоемалей обмежимо сферу їх застосування деталями побутової техніки та архітектурно-будівельними виробами, для яких необхідними є такі властивості:

— хімічна стійкість готового покриття — не нижче класу А відповідно до EN 14483-1-9 та ISO 28706-2-2008;

— кольорові характеристики покриттів відповідно до міжнародної класифікації кольорів RAL7015, RAL7016;

— температура випалу покриття у межах 810—840 °С, що обумовлено ресурсо- та енергозбереженням;

— відсутність у складі склоемалі шкідливих для організму людини речовин.

Для нанесення покриттів в електростатичному полі високої напруги необхідно, щоб частинки емалі із розміром від 3 до 60 мкм мали питомий електричний опір $\rho \geq 10^{11}$ Ом·м. Оскільки значення ρ емалевих фрит зазвичай не перевищують 10^7 — 10^8 Ом·м, під час їх помелу одночасно проводиться обволікання зерен емалі органічними гідрофобними плівками, які виконують роль капсулянтів і підвищують одночасно плинність порошку. Зазвичай для отримання гідрофобних плівок-капсулянтів застосовують хлорсилани, алкілсилікати, ізоціанати та ін.

Традиційно забарвлення скломатеріалів реалізується введенням компонентів, які вміщують іони металів змінної валентності. Відомі склади склоемалей сірого кольору вміщують забарнений у використанні європейським законодавством, а саме директивою REACH 2006, оксид нікелю. Інші ж оксиди металів змінної валентності не забезпечують забарвлення склопокриття в необхідний сірий колір [2; 3].

Експериментальна частина

Відповідно до поставленої мети було створено робочу гіпотезу досліджень: при введенні в синтезовану систему CaO—BaO—Na₂O—K₂O—B₂O₃—SiO₂ — основу склоемалевих фрит для порошкової електростатичної технології — компонентів, що утворюють кристалічну фазу, та в поєднанні з дією розробленого комплексного фарбуючого агенту забезпечують отримання покриттів із заданими кольоровими характеристиками [4]. При введенні оксидів молібдену MoO₃ та титану TiO₂ відбувається утворення кристалічної фази — молібдатів барію BaMoO₄ або кальцію CaMoO₄ та рутилу в процесі випалу покриттів.

Згідно з гіпотезою роботи обрані такі напрямки досліджень:

— синтез скломатриці-основи, яка забезпечує температурний інтервал випалу покриттів 810—840 °С та власний питомий електроопір склофрит $\rho \geq 10^9$ Ом·м;

— вибір компонента, що утворює кристалічну фазу;

— розробка комплексного фарбуючого агента, який вводиться у шихтний склад на варіння емалі, вбудовується в структуру

склоемалі та в поєднанні з кристалічною фазою забезпечує отримання склоемалевих покриттів сірої гама кольорів у заданому інтервалі температур;

— синтез 2 груп експериментальних складів склофрит для отримання за порошковою електростатичною технологією безпігментних покривних емалей сірого кольору, які відрізняються вмістом компоненту, що утворює кристалічну фазу.

Із використанням вищенаведених напрямків було розроблено 2 групи експериментальних складів склофрит, які відрізняються компонентом-основою кристалічної фази, а саме — титан- та молібденвмісні: титанвмісні — марок GF 1/*n* та молібденвмісні марок GF 2/*n*, де *n* — порядковий номер складу емалі (табл. 1).

Таблиця 1

Хімічний склад експериментальних склоемалевих фрит

Компоненти	Хімічний склад склофрит, мас. %					
	титанвмісні			молібденвмісні		
	GF1/1	GF1/2	GF1/3	GF2/1	GF2/2	GF2/3
SiO ₂	38,2	42	42,7	48,1	46,7	46,5
B ₂ O ₃	14,7	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Na ₂ O	15,7	16,0	16,0	15,0	15,0	15,0
K ₂ O						
CaO	—	—	—	4,0	4,0	4,0
BaO						
Al ₂ O ₃	5,6	5,6	—	—	—	—
TiO ₂	15,0	10,0	15,0	—	—	—
MnO ₂	7,4	8,0	8,0	8,0	9,0	9,0
Fe ₂ O ₃						
CoO	1,0	1,0	0,9	0,9	1,2	1,4
CuO						
CaF ₂	7,0 (понад 100)	7,0 (понад 100)	7,0 (понад 100)	4,0	4,0	4,0
P ₂ O ₅	2,4	2,4	2,4	—	—	—
MoO ₃	—	—	—	5,0	5,0	5,0

Варіння експериментальних склофрит проводили в шмотних тиглях у лабораторних газовій та електричній печах.

Загрузка шихти відбувалась у попередньо розігріту до 1250 °С піч. Час варіння у газовій печі складав 25—30 хв, в електричній — 30—40 хв. Різний час варіння обумовлений різницею швидкостей нагріву печей після закладки шихти. Температура варіння становила 1250 °С. Готовність розплаву перевіряли за традиційними методиками, а саме — пробую на нитку або на плескач. Готовий розплав гранулювали у воду, одержану фрити висушували за температури 180—200 °С. На лабораторному устаткуванні для помелу із отриманих фрит із додаванням капсулянту (кремнійорганічних сполук у кількості 0,15 мас. % від сухої фрити) виготовляли тонкодисперсні склоемалеві порошки із такими характеристиками: дисперсність 3—60 мкм; питомий електроопір в межах 10^{11} — 10^{13} Ом·м; текучість (флюїдизація) 90—120 г / 30 с; електростатична адгезія ≥ 75 % [5].

Покриття отримували шляхом нанесення тонкодисперсних порошоків пістолетом-розпилювачем на попередньо заґрунтовані зразки розміром 100×200 мм зі сталі марки DC04EK товщиною 0,7 мм. Інтервал їх випалу складав 820—830 °С впродовж 4 хв [5].

З метою встановлення фазового складу експериментальних емалей проведено рентгенофазовий аналіз зразків покриттів. Також була проведена оцінка естетико-декоративних та експлуатаційних характеристик покриттів. Товщина двошарового покриття визначалася за допомогою товщиноміра «Константа К5». Колір покриттів контролювався шляхом визначення відхилення від еталону приладом хромаметр «Konica Minolta». Хімічну стійкість покриття визначали за експрес-методом — «проба плямою» за EN 14483-1-9 [6; 7; 8]. Блиск та гладкість оцінювали візуально.

Результати та їх обговорення

За результатами рентгенофазового аналізу експериментальних покриттів підтверджено наявність кристалічної фази, а саме — рутилу в титанвмісних зразках і молібдатів барію та кальцію в молібденвмісних.

Результати визначення характеристик експериментальних покриттів наведено в табл. 2.

Клас хімічної стійкості встановлювали візуально у відбитому світлі за характером зміни поверхні покриття під папірцем з реагентом та проводили класифікацію відповідно до даних табл. 3.

Таблиця 2

Хімічні, естетико-декоративні та експлуатаційні характеристики експериментальних покриттів

Маркування	Колір	Товщина покриття, мкм	Хімічна стійкість, клас
GF 1/1	RAL 7030	212—220	A
GF1/2	RAL 7032	212—230	A
GF1/3	RAL 7031	220—230	A
GF2/1	RAL 7015	220—230	A
GF2/2	RAL 7015	220—230	B
GF2/3	RAL 7016	212—220	A

Таблиця 3

Класи хімічної стійкості покриттів

Клас	Характеристика
AA	Не виявлено жодних змін
A	Помітно деяке потускніння, при штрихуванні олівцем не виявляються межі плями
B	Помітне потускніння, при штрихуванні олівцем виявляються межі плями; штрихування витирається сухою тканиною
C	Те ж саме, але штрихування витирається лише вологою тканиною
D	Груба матовість

Покриття класу AA та A вважаються стійкими та гарантують тривалу службу покриттів, класу B — проміжними, а покриття класу C та D — нестійкими.

Отримані експериментальні покриття товщиною 212—230 мкм з хімічною стійкістю класів A та B. Встановлено, що покриття з фрит групи молібденвмісних мають бездоганний блиск, за кольірними характеристиками відповідають RAL 7015, RAL 7016. Покриття з фрит групи титанвмісних отримали світло-сірого кольору, які мали кольірні характеристики відповідно до RAL 7030, 7031, 7032.

Висновки

Таким чином, розроблено експериментальні склади покривних склоемалевих фрит для одержання за порошковою електростатичною технологією POESTA безпігментних покриттів сірої гама кольорів (RAL 7015, 7016) за рахунок поєднання процесів

спрямованої кристалізації BaMoO_4 та CaMoO_4 при їх термообробці (випалі) за температури $820\text{--}830^\circ\text{C}$ із дією комплексного фарбуючого агенту складу $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \text{CuO} \cdot \text{MnO}_2$ у певному співвідношенні.

Бібліографічний список

1. *Павелкова В. А.* Особливості отримання сірих склоемалевих покриттів за порошковою технологією / О. В. Шалигіна, В. А. Павелкова, Л. О. Гавриліна // Сьома Університетська наук.-практ. студ. конф. магістрантів НТУ «ХП», 26—28 берез. 2013 р. : тези допов. — Х. : НТУ «ХП», 2013. — С. 23.

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

3. *Bragina L. L.* Glasses for Dry Electrostatic Spraying on Steel / L. L. Bragina, G. P. Klimenko // Proc. of 18th Intern. Congr. on Glass, San-Francisco, 5—8 jule 1998. — San-Francisco, 1998. — P. 152—159.

4. *Шалыгіна О. В.* Получение покровных светлоокрашенных стеклоэмалей для порошковой электростатической технологии / О. В. Шалыгіна, А. П. Одинцова, Л. Л. Брагіна // Вісник Нац. техн. ун-ту «ХП». — Х. : НТУ «ХП», 2011. — № 65. — С. 156—161 — (Темат. вип. «Хімія, хімічна технологія та екологія»).

5. Пат. 54547 Україна, МПК7 C03 C8/02. Эмаль для электростатического нанесения / Брагіна Л. Л., Ющенко К. А., Бердник И. В. [и др.]; заявитель и патентобладатель Харьк. политехн. ин-т. — № 2000031736 ; заявл. 28.03.2000 ; опубл. 17.03.2003, Бюл. № 12. — 4 с.

6. *Шалыгіна О. В.* Проявление эффекта подавления в химически стойких эмалях / О. В. Шалыгіна, Г. И. Миронова // Хімія і сучасні технології : IV міжнар. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених, м. Дніпропетровськ, 22—24 квіт. 2009 р. : тези допов. — Дніпропетровськ, 2009. — С. 230.

7. *Бердник И. В.* Легкоплавкие светлоокрашенные стеклоэмали для электростатического нанесения на сталь : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.11 «Технология тугоплавких неметаллических материалов» / И. В. Бердник. — Х., 1998. — 189 с.

8. *Guskov S.* Electrostatic charging and powder coating with porcelain enamels / S. Guskov // Vitreous Enameller. — 2000. — Vol. 51, № 2. — P. 51—56.

Рецензент к. т. н. Савіна Л. К.