

УДК 666.293

Л.Л. Брагіна, М.О. Курякін, Ю.О. Соболев, М.М. Капінос, А.О. Редіна

СКЛОПОКРИТТЯ ЗІ СПЕЦІАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ДЛЯ ЗАХИСТУ ДУХОВИХ ШАФ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

З використанням розрахункових та експериментальних методів дослідження властивостей склоемалевих фрит і покриттів встановлено можливість одержання легкоочисних і каталітичних склакомпозиційних покриттів на основі скломатриць в системі $R_2O-CaO-RO_2-Al_2O_3-B_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ та кристалічних наповнювачів. Показано вплив обраних наповнювачів на фізико-хімічні та експлуатаційні властивості покриттів. Розроблено склакомпозиційні покриття, які відповідають вимогам до захисних покриттів для сталевих деталей побутових плит.

Вступ

Однією з актуальних проблем в галузі виробництва сучасної побутової нагрівальної техніки є забезпечення ефективного захисту від корозії і легкості очищення поверхні стінок духових шаф електричних і газових плит від пригорілих і присохлих олій, жирів та інших харчових залишків.

До відомих методів видалення забруднень з поверхні відносяться механічні, фізико-хімічні та хімічні з використанням лужних миючих засобів [1,2]. Застосування останніх є переважним, але й найбільш шкідливим як по відношенню до здоров'я людини, так і до навколишнього середовища через забруднення стічних вод. Тому при обслуговуванні кухонного обладнання все більше уваги приділяють питанням зниження кількості миючих засобів та трудомісткості шляхом модифікування традиційних склопокриттів на поверхні стінок духових шаф або використання нових складів склопокриттів зі спеціальними властивостями.

Найбільш перспективними матеріалами при вирішенні цієї проблеми є легкоочисні або ЕТС (Easy-to-Clean) і каталітичні склоемалеві покриття [3]. Побутова кухонна техніка з ними користується підвищеним попитом в усьому світі, зокрема в Україні, де цей попит, однак, задовольняється лише за рахунок імпорту у зв'язку з відсутністю вітчизняних склоемалей відповідного призначення.

Легкоочисні покриття (ЕТС) для духових шаф одержують на основі скло- або склокристалічних емалей. Вони характеризуються твердістю, глянцевою, рівномірною і гладкою поверхнею, її хімічною інертністю та відсутністю механічних пошкоджень. Легкість очищення в цьому випадку базується на відсутності міцних зв'язків між пригорілими харчовими забрудненнями і стінками духовки, що обумовлено високою хімічною стійкістю зазначених покриттів і низькими значеннями їх вільної поверхневої енергії [4,5].

Принцип дії каталітичних склоемалевих покриттів полягає в поглинанні ними часток жиру, його каталітичним розщепленням та окисненням за реакцією [6]:



Умовою протікання цього процесу є поруватість покриття і наявність у ньому речовин, каталітично активних при відносно низьких температурах. До них відносяться важкі метали, перехідні елементи IV–VI групи, їх оксиди, бориди, карбіди та ін.

Недоліком відомих за патентними даними хімічних складів таких склоемалей є наявність вартісних компонентів (CoO, Li₂O, MoO₃, CeO₂)

[7,8].

У зв'язку з прагненням до підвищення конкурентоспроможності побутової техніки вперше в Україні в НТУ «ХПІ» Курякіним М.О. і Брагіною Л.Л. [9] були створені основи синтезу складів і технологічних параметрів одержання ЕТС і каталітичних склоемалей, а також відповідних покриттів на базі вітчизняної сировини. Згідно з результатами цих досліджень, такі покриття можуть бути одержані на основі єдиної композиції з двох кальційборосилікатних фрит: скломатриці та фрити-наповнювача в системах Na₂O–K₂O–CaO–B₂O₃–TiO₂–SiO₂ та Na₂O–K₂O–CaO–B₂O₃–SiO₂. Особливість формування ЕТС і самоочисних склопокриттів на основі єдиної композиції полягає в утворенні в ній в процесі короткочасного випалу хімічно стійких тугоплавких кристалічних сполук, які суттєво підвищують міцність легкоочисного покриття (мікротвердість до 6,87 ГПа) або забезпечують здатність самоочисного покриття до розкладання органічних сполук. Були сформульовані умови створення легкоочисних і каталітичних склоемалевих покриттів і вимоги до них – табл. 1 [10].

Мета даної роботи – вивчення можливості одержання легкоочисних і каталітичних покриттів з необхідними кристалічними сполуками, які не формуються при випалі, а додаються як наповнювачі до скломатриць. Такі покриття повинні не містити високовартісних компонентів та відповідати вимогам до фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей покриттів вказаного призначення.

Експериментальна частина

У роботі були використані композиції зі скломатриці-основи та тугоплавких (Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂) і каталітичних наповнювачів (MnO₂, Fe₂O₃, CuO).

Хімічний склад скломатриці-основи легкоочисного покриття (KSM) належить до системи Na₂O–K₂O–CaO–TiO₂–B₂O₃–P₂O₅–SiO₂, а каталітичного (GM) – до системи Na₂O–CaO–ZrO₂–Al₂O₃–B₂O₃–P₂O₅–SiO₂. Вони були розраховані шляхом розв'язання систем рівнянь, отриманих з використанням адитивних формул для властивостей емалевих стекел та їх значень, які відповідають традиційним та запропонованим вимогам до властивостей склоемалей (поверхневого натягу, температурного коефіцієнта лінійного розширення, відповідної в'язкості), і необхідних значень структурних факторів [11,12].

Шихту готували змішуванням технічних сировинних компонентів та хімічних реактивів марок «х.» і «х.ч.» з наступним варінням в шамотних тиглях в лабораторній електричній печі з силітовими нагрівачами, грануляцією розплаву у холодній воді, сушінням фрит при температурах 120–180°C та їх подрібненням до повного

Вимоги до властивостей легкоочисних та каталітичних емалей і покриттів

Властивість	Інтервал значень для емалей та покриттів	
	легкоочисні	каталітичні
Інтервал плавкості емалі Δt , $^{\circ}\text{C}$	100–375	100–375
Мінімальна температура початку розм'якшення емалі $t_{\text{п}}$, $^{\circ}\text{C}$		550
Мінімальна температура кінця розм'якшення емалі $t_{\text{к}}$, $^{\circ}\text{C}$		700
Поверхневий натяг емалі σ , мН/м	240–295	≤ 275
Температурний коефіцієнт лінійного розширення емалі $\alpha \cdot 10^7$, $1/^{\circ}\text{C}$	80–115	не регламентується
Вільна поверхнева енергія покриття γ , мДж/м ²	55	не регламентується
Термостійкість покриття за ГОСТ Р 50696-2006, $^{\circ}\text{C}$	+	+
Хімічна стійкість покриття за ДСТУ EN 14483-1:2007, клас	A+, AA	не регламентується

проходження порошку крізь сито 008. Тугоплавкі наповнювачі композиційних покриттів подрібнювали до тонини, що відповідала проходженню крізь сито з 6400 отв./см².

Шлікери одержували змішуванням подрібнених склофрит, води та наповнювачів і наносили шляхом обливу на зразки зі сталі 08кп із випаленим ґрунтовим емалевим покриттям. Нанесений шар шлікера піддавали сушінню при температурі 120 $^{\circ}\text{C}$ з наступним випалом в лабораторній муфельній електричній печі.

Плавкісні характеристики синтезованих емалей досліджували за методом К.П. Азарова. Вивчення процесів, які мають місце при випалі експериментальних фрит і композицій, здійснювали на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей. Хімічну стійкість покриттів оцінювали за ДСТУ EN 14483-1:2007 дією 10%-ного розчину лимонної кислоти. Для визначення вільної поверхневої енергії легкоочисних покриттів було застосовано метод Оуенса-Вендта-Кабле, який базується на вимірюванні крайового кута змочування тестовими рідинами склоемалевої поверхні. Визначення водопоглинання та відкритої поруватості каталітичних склопокриттів здійснювали за методом насичення рідиною і наступним гідростатичним зважуванням згідно з ГОСТ 2409–95 (ISO 5017-88). Здатність до самоочищення покриттів оцінювали за втратою маси рослинної олії при нагріві 20–250 $^{\circ}\text{C}$ (метод П. Денні) та за стандартом ДСТУ ISO 8291:2005, легкість очищення – за ЕТС-тестом, який передбачає нанесення 10%-ного розчину холодної лимонної кислоти з витриманням протягом 15 хв, вкриття достатньою кількістю порошку літію нітрату і витриманням у печі при 320 $^{\circ}\text{C}$ протягом 15 хв, нанесення достатньої уванням у печі при 320 $^{\circ}\text{C}$ впродовж 15 хв та очищення від залишків з використанням губки і розчину побутового детергенту після охолодження поверхні до кімнатної температури.

Результати та їх обговорення

Результати визначення інтервалу плавкості скломатриць-основ легкоочисного покриття

KSM та каталітичного покриття GM наведені на рис. 1. Оскільки визначення інтервалу плавкості скломатриці KSM в умовах тривалого проведення експерименту було унеможливлено (рис. 1,а) внаслідок інтенсивної її кристалізації з метою дослідження цієї характеристики було виконано диференціально-термічний аналіз (рис. 2). За його даними було встановлено, що температура початку плавлення скломатриці KSM складає $t_{\text{п}}=620^{\circ}\text{C}$, а кінця – $t_{\text{к}}=840^{\circ}\text{C}$, тобто інтервал плавкості становить 220 $^{\circ}\text{C}$. Температурний інтервал плавкості фрити GM згідно з отриманими даними становить 140 $^{\circ}\text{C}$ з $t_{\text{п}}=660^{\circ}\text{C}$ і $t_{\text{к}}=800^{\circ}\text{C}$.

Таким чином, скломатриці обох типів покриттів характеризуються температурним інтервалом плавкості та значенням $t_{\text{п}}$ і $t_{\text{к}}$, що відповідають вимогам.

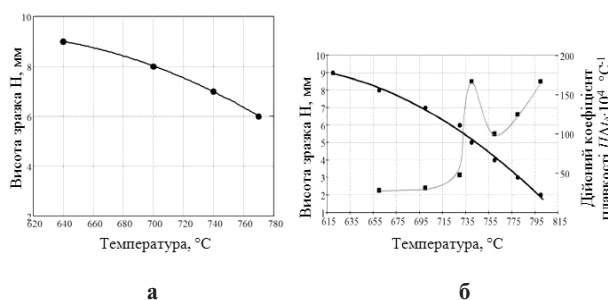


Рис. 1. Плавкість скломатриць: а – KSM; б – GM

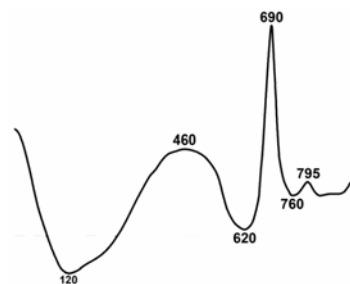


Рис. 2. Крива ДТА скломатриці KSM

Поверхневий натяг і температурний коефіцієнт лінійного розширення фрит наведено в табл. 2. За цими показниками дослідні фрити

також відповідають вимогам (табл. 1).

Таблиця 2

Значення фізико-хімічних властивостей дослідних скломатриць

Властивість	Скломатриця	
	KSM	GM
Температурний коефіцієнт лінійного розширення $\alpha \cdot 10^7, 1/^\circ\text{C}$	81,42	118,84
Поверхневий натяг $\sigma, \text{мН/м}$	240	242,6

При створенні композицій легкоочисних покриттів на основі фрити KSM як тугоплавкі наповнювачі використовували оксиди силіцію, цирконію і алюмінію (табл. 3). Їх вибір обумовлений позитивним впливом на підвищення хімічної стійкості і твердості.

Таблиця 3

Склад дослідних легкоочисних композиційних покриттів

Маркування	Вміст компонентів, мас.ч.			
	Скломатриця (фрита KSM)	Наповнювач		
		Al ₂ O ₃	ZrO ₂	SiO ₂
KSM-5A	100	5	–	–
KSM-10A	100	10	–	–
KSM-15A	100	15	–	–
KSM-5Z	100	–	5	–
KSM-10Z	100	–	10	–
KSM-15Z	100	–	15	–
KSM-5S	100	–	–	5
KSM-10S	100	–	–	10
KSM-15S	100	–	–	15

Встановлено, що введення Al₂O₃ у кількості 5 мас.ч. зверху 100 мас.ч. фрит обумовило покращення здатності покриття до легкого очищення при застосуванні всіх видів тестових продуктів. Проте подальше збільшення його вмісту в композиції призводило до значного погіршення цієї властивості.

Добавки кварцового піску не покращили цієї експлуатаційної властивості покриттів, тоді як введення ZrO₂ та збільшення його вмісту до 10 і 15 мас.ч. призводило до суттєвого поліпшення легкості очищення покриттів.

За результатами визначення хімічної стійкості, вільної поверхневої енергії і легкості очищення покриттів за міжнародним ЕТС-тестом встановлено, що композицією, яка найбільш відповідає висунутим вимогам, є KSM-10Z. Одержане з неї покриття було рівномірним, з гладкою поверхнею. Температура його випалу складала 840°C, воно характеризувалося термостійкістю, що відповідала ГОСТ Р 50696-2006, вільною поверхневою енергією 53,454 мДж/м²,

хімічною стійкістю класу АА, твердістю на дряпання – 9Н та відмінною здатністю до легкого очищення.

Як каталітичні компоненти було обрано MnO₂, CuO і Fe₂O₃, які додавалися до скломатриці GM (табл. 4). Цей вибір базувався на даних про їх здатність каталізувати процеси окиснення вуглеводів [13].

Покриття на основі фрити GM та каталізатора MnO₂, одержане після випалу при температурі 660°C, виявило найбільшу здатність до самоочищення (рис. 3), що свідчить про високу каталітичну активність до процесу розкладання жирів саме манганомісного наповнювача. Термостійкість покриття відповідала ГОСТ Р 50696-2006.

Таблиця 4

Склад дослідних каталітичних композиційних покриттів

Маркування	Вміст компонентів, мас.ч.			
	Скломатриця (фрита GM)	Наповнювач		
		MnO ₂	CuO	Fe ₂ O ₃
GM-10M	100	10	–	–
GM-20M	100	20	–	–
GM-30M	100	30	–	–
GM-10C	100	–	10	–
GM-20C	100	–	20	–
GM-30C	100	–	30	–
GM-10F	100	–	–	10
GM-20F	100	–	–	20
GM-30F	100	–	–	30

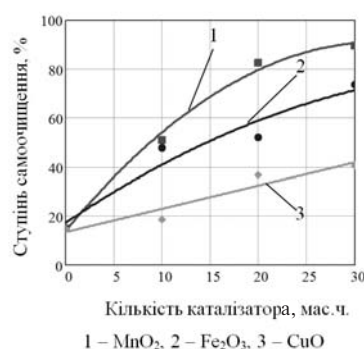


Рис. 3. Залежність ступеня самоочищення композиційного покриття від кількості каталізаторів: 1 – MnO₂; 2 – Fe₂O₃; 3 – CuO

Максимальні значення поруватості, що забезпечують високий ступінь самоочищення, спостерігалися для покриття складу GM-30M, випаленого при температурі 680°C (рис. 4). Його здатність до самоочищення за стандартом ДСТУ ISO 8291:2005 становила 13 циклів, при тому, що достатня кількість циклів для каталітичних

покриттів, одержаних за шлікерною технологією нанесення, складає лише 8 [6].

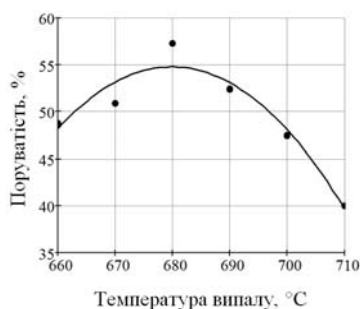


Рис. 4. Залежність поруваності композиційних мангановмісних покриттів GM від температури випалу

Висновки

В результаті виконання комплексу досліджень одержано легкоочищені та каталітичні склокомпозиційні покриття на основі розроблених скломатриць в системі $R_2O-CaO-RO_2-Al_2O_3-B_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ та тугоплавких і каталітичних наповнювачів, які відповідають вимогам міжнародних стандартів до таких матеріалів і можуть бути використані для захисту духових шаф побутових плит.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Sarrazy K. RealEase® Coating // Technical Papers of 21st International Enamellers Congress. – Shanghai. – 2008. – P.76-81.
2. Pemco Enamel Manual. 2nd edition / Editor K. Lips. – Brugge: Pemco, 2008. – 276 p.
3. Jacobs D. Smaltatura di Forni // Smalto Porcellanato. – 2006. – № 1. – P.36-44.
4. Пат. 7005396 США, МПК C03C 8/08, C03C 8/22, C03C 3/17, C03C 3/19. Enamel Composition / Espargillière S., Schannh A., Roques F.; Ferro France-S.A.R.L, Saint Dizier. – № 10/311182; Заявл. 25.06.2001; Опубл. 28.02.2006. – 6 с.
5. Пат. 95/07865 WIPO, МПК⁶ C03C 8/06. Rare-Earth Containing Alkali Silicate Frits and Their Use for the Preparation of Porcelain Enamel Coatings with Improved Cleanability / Saad E.E., Ries S.W.; Miles Inc., Pittsburgh. – № PCT/US94/09940; Заявл. 01.09.1994; Опубл. 23.03.1995. – 4 с.
6. Aronica A. Smalti Autopulenti Catalitici per Applicazione Elettrostatica a Polvere // Smalto Porcellanato. – 2002. – № 2. – P.49-53.
7. Пат. 4180482 США, МПК B01J 29/06, A21B 1/00. Self-Cleaning Catalytic Coating. / Nishino A., Sonetaka K., Kimura K., Watanabe Y.; Matsushita Electric Industrial Co., Kadoma. – № 915260; Заявл. 13.06.1978; Опубл. 25.12.1979. – 5 с.
8. Пат. EP 1256556 Європа, МПК C03C 8/02. Porcelain Enamel Composition. / Eckmann J.C., Oumoumeme M.A.A., Roques F.; Ferro France S.A.R.L., Saint Dizier. – № 01111365.1; Заявл. 09.05.2001; Опубл. 13.11.2002. – Bulletin 2002/46. – 6 с.
9. Powder electrostatic enamelling of household appliances

[Electronic resource] / Bragina L., Shalygina O., Kuryakin N. et al. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2011. – Vol. 25. – № 1. – Mode of access: <http://iopscience.iop.org/1757-899X/25/1/012012>. – 5 с.

10. Куракин М.О. Легко- та самоочищені кальційборо-силікатні склокомпозиційні покриття для побутового нагрівального обладнання: Автореф. дис...к-та техн. наук: 05.17.11 / Нац. технічний ун-тет «ХПИ». – Харків, 2013. – 20 с.

11. Голуєв В.И. Проектирование составов эмалей с заданным комплексом свойств // Информационный вестник УАЭ. – 2008. – № 2. – С.20-35.

12. Антен А.А. Химия стекла. – Л.: Химия, 1976. – 296 с.

13. Пат. 3718498 США, МПК B44D 1/02. Catalytic Composition. / Denny P.J., Dowden D.A.; ICI Ltd., London – № 128684; Заявл. 29.03.1971; Опубл. 27.02.1973. – 3 с.

Надійшла до редакції 20.03.2014

GLASS COATINGS WITH SPECIAL PROPERTIES FOR PROTECTION OF OVENS

L.L. Bragina, N.A. Kuriakin, Yu.O. Sobol, M.N. Kapinos, A.A. Redina

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

Issues on creating special glass-enamel coating for the protection of domestic heating appliances are considered in the article. The most common method of food residues removal from conventional surfaces of kitchen stoves is the use of alkaline detergents; therefore, the development of domestic vitreous enamel coatings with easy-to-clean and self-cleaning capabilities has been recognized as promising. Chemical compositions of basic glass matrices of easy-to-clean and catalytic coatings have been calculated with the use of mathematical simulation; their melting intervals which are equal to 220°C and 140°C respectively, have been established experimentally. The easiest cleaning has been observed for the coating with ZrO₂ as a filler in amounts of up to 10 mass parts. Such coating has a chemical resistance of AA class. The surface free energy of developed composite coating determined by Owens-Wendt-Kaelble method is equal to 53.454 mJ/m². The highest self-cleaning ability – up to 90% or 13 cycles according to ISO 8291:2005 – has been achieved by adding 30 mass parts of manganese (IV) oxide as a catalytic filler. Obtained easy-to-clean and catalytic coatings that meet the requirements of international standards for these materials, may be used for protection of domestic ovens.

Keywords: easy-to-clean coating; catalytic coating; glass-matrix; melting properties; chemical resistance; surface free energy; oven.

References

1. Sarrazy K., RealEase® Coating. Technical Papers of 21st International Enamellers Congress. Shanghai, 2008, pp. 76-81.
2. Pemco Enamel Manual. Editor K. Lips. Pemco, Brugge, 2008. 276 p.
3. Jacobs D. Smaltatura di Forni. Smalto Porcellanato, 2006, no 1, pp. 36-44.
4. Espargillière S., Schannh A., Roques F. Enamel Composition. Patent US, no. 7005396, 2006.
5. Saad E.E. Ries S.W., Rare-Earth Containing Alkali Silicate Frits and Their Use for the Preparation of Porcelain Enamel Coatings with Improved Cleanability. Patent WIPO, no. 9507865, 1995.
6. Aronica A. Smalti Autopulenti Catalitici per Applicazione Elettrostatica a Polvere. Smalto Porcellanato, 2002, no. 2, p. 49-53.
7. Nishino A., Sonetaka K., Kimura K., Watanabe Y., Self-Cleaning Catalytic Coating. Patent US, no. 4180482, 1979.
8. Eckmann J.C., Oumoumeme M.A.A., Roques F.,

Porcelain Enamel Composition. Patent Europe, no. 1256556, 2002.

9. Bragina L., Shalygina O., Kuryakin N. et al. Powder electrostatic enamelling of household appliances. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2011, vol. 25, no. 1. Available at: <http://iopscience.iop.org/1757-899X/25/1/012012>.

10. Kuriakin N.A., *Legko- ta samoochisni kaltsiyborosilikatni sklokompozytsiyni pokryttya dlya pobutovogo nagrivalnogo obladnannya* [Easy-to-clean and self-cleaning calcium borosilicate glass composite coatings for domestic heating appliances]: thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 2013 (in Ukrainian).

11. Goleus V.I., *Proektirovanie sostavov emaley s zadannym kompleksom svoystv* [Designing of enamel compositions with preset complex of properties]. *Informatsionnyy vestnik UAE*, 2008, no 2, pp. 20-35. (in Russian)

12. Appen A.A., *Khimiya stekla* [Chemistry of Glass]. Khimiya, Leningrad, 1976. 296 p. (in Russian).

13. Denny P.J., Dowden D.A., *Catalytic Composition*. Patent US, no. 128684, 1973.