

Л.Л. БРАГИНА, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»;

Н.А. КУРЯКИН, канд. техн. наук, мол.н.с., НТУ «ХПИ»;

Ю.О. СОБОЛЬ, канд. техн. наук, мол.н.с., НТУ «ХПИ»;

М.Н. КАПИНОС, студент, НТУ «ХПИ»;

А.А. РЕДИНА, студент, НТУ «ХПИ»

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА СТЕКЛОПОКРЫТИЙ С ЛЕГКО- И САМООЧИЩАЮЩЕЙСЯ ПОВЕРХНОСТЬЮ

С использованием расчетных и экспериментальных методов исследования свойств стеклоэмалевых фритт и покрытий установлена возможность получения инновационных легкоочищаемых и каталитических стеклокомпозиционных покрытий на основе стекломатриц в системе $R_2O - CaO - RO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$ и кристаллических наполнителей. Показано влияние выбранных наполнителей на физико-химические и эксплуатационные свойства покрытий. Разработаны стеклокомпозиционные покрытия, которые отвечают требованиям к защитным покрытиям для стальных деталей бытовых плит.

Ключевые слова: легкоочищаемое покрытие, каталитическое покрытие, стекломатрица, химическая стойкость, духовой шкаф.

Введение. Одной из актуальных проблем в области производства современной бытовой нагревательной техники является обеспечение эффективной защиты от коррозии и легкости очистки поверхности стенок духовых шкафов электрических и газовых плит от пригоревших масел, жиров и других пищевых загрязнений.

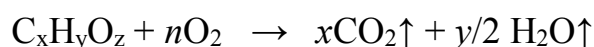
К известным методам удаления таких загрязнений с поверхности относятся механические, физико-химические и химические – с использованием щелочных моющих средств [1, 2]. Применение последних является преобладающим, однако одновременно и наиболее опасным как по отношению к здоровью человека, так и с точки зрения повышения концентрации загрязняющих компонентов в сточных водах. Поэтому при обслуживании кухонного оборудования все больше внимания уделяют вопросам снижения количества моющих средств и трудоемкости. Это возможно в случае использования духовых шкафов с модифицированными традиционными стеклопокрытиями на поверхности их стенок или инновационных составов стеклопокрытий со специальными свойствами.

© Л.Л. Брагина, Н.А. Курякин, Ю.О. Соболев, М.Н. Капинос, А.А. Редина. 2014

Наиболее перспективными материалами для решения этой проблемы являются легкоочищаемые, или ETC (Easy-To-Clean), и каталитические стеклоэмалевые покрытия [3]. Бытовая кухонная техника с ними пользуется повышенным спросом во всем мире, в частности в Украине, где этот спрос, однако, удовлетворяется лишь за счет импорта в связи с отсутствием отечественных стеклоэмалей соответствующего назначения.

Легкоочищаемые покрытия (ETC) для духовых шкафов получают на основе стекло- или стеклокристаллических эмалей. Они характеризуются твердостью, глянцевой, равномерной и гладкой поверхностью, ее химической инертностью и отсутствием механических повреждений. Легкость очищения в этом случае основана на отсутствии прочных связей между пригоревшими пищевыми загрязнениями и стенками духовки, которая обусловлена высокой химической стойкостью указанных покрытий и низкими значениями их свободной поверхностной энергии [4].

Принцип действия каталитических стеклоэмалевых покрытий состоит в поглощении ими частиц жира, его каталитическим разложением и окислением согласно реакции [5]:



Условием протекания этого процесса является пористость покрытия и наличие в нем веществ, каталитически активных при относительно низких температурах. К ним относятся тяжелые металлы, переходные элементы IV – VI группы, их оксиды, бориды, карбиды и др.

Недостатком химических составов таких стеклоэмалей, известных по патентным данным, является наличие дорогостоящих компонентов (CoO, Li₂O, MoO₃, CeO₂) [6, 7].

В связи со стремлением к внедрению инноваций в отрасль производства бытовой техники в Украине впервые в НТУ «ХПИ» Курякиным Н.А. и Брагиной Л.Л. [8] были созданы основы синтеза составов и технологических параметров получения ETC и каталитических стеклоэмалей, а также соответствующих покрытий на базе отечественного сырья. Согласно результатам этих исследований, такие покрытия могут быть получены на основе композиции из двух кальцийборосиликатных фритт: стекломатрицы и фритты-наполнителя в системах Na₂O – K₂O – CaO –

$B_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$ и $Na_2O - K_2O - CaO - B_2O_3 - SiO_2$ соответственно. Особенность формирования ЕТС и самоочищающихся стеклопокрытий на основе композиции состоит в образовании в ней в процессе кратковременного обжига химически стойких тугоплавких кристаллических соединений, которые существенно повышают прочность легкоочищаемого покрытия (микротвердость до 6,87 ГПа) или обеспечивают способность самоочищающегося покрытия к разложению органических соединений. Были сформулированы условия создания легкоочищаемых и каталитических стеклоэмалевых покрытий и требования к ним – табл. 1 [9].

Таблица 1. Требования к свойствам легкоочищаемых и каталитических покрытий

| Свойство | Интервал значений для покрытий | |
|--|--------------------------------|---------------------|
| | легкоочищаемые | каталитические |
| Свободная поверхностная энергия покрытия γ , мДж/м ² | 55 | не регламентируется |
| Термостойкость покрытия по ГОСТ Р 50696-2006, °С | + | + |
| Химическая стойкость покрытия по ДСТУ EN 14483-1:2007, класс | от А+ до АА | не регламентируется |
| Способность к легкой очистке по методу Plum Jam, баллы из 10 | 8 – 10 | не регламентируется |
| Способность к самоочистке по ДСТУ ISO 8291:2005 | не регламентируется | ≥ 8 |

Цель данной работы – изучение возможности получения легкоочищаемых и каталитических покрытий с необходимыми кристаллическими соединениями, которые не формируются при обжиге, а добавляются как наполнители к стекломатрицам. В качестве основных факторов были выбраны отсутствие дорогостоящих компонентов в покрытиях указанного назначения и соответствие требованиям к физико-химическим и эксплуатационным свойствам.

Экспериментальная часть. В работе были использованы композиции из стекломатрицы-основы и тугоплавких (Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2) и каталитических наполнителей (MnO_2 , Fe_2O_3 , CuO).

Химический состав стекломатрицы-основы легкоочищаемого по-

крытия (KSM) относится к системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, а каталитического (GM) – к системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$. Они были вычислены с помощью программного пакета Mathcad 13.0 путем решения систем уравнений, полученных с использованием аддитивных формул для свойств эмалевых стекол и их значений, которые отвечают традиционным и разработанным требованиям к свойствам стеклоэмалей (поверхностного натяжения, температурного коэффициента линейного расширения, соответствующей вязкости), и необходимых значений структурных факторов [10, 11].

Шихту готовили смешиванием технических сырьевых компонентов и химических реактивов марок «х» и «хч» с последующей варкой в шамотных тиглях в лабораторной электрической печи с силитовыми нагревателями, грануляцией расплава в холодной воде, сушкой фритт при температурах 120–180 °С и их измельчением до полного прохождения порошка сквозь сито 008. Тугоплавкие наполнители композиционных покрытий измельчали до тонины, которая отвечала прохождению сквозь сито с 6400 отв./см².

Шликер получали смешиванием измельченных стеклофритт, воды и наполнителей и наносили обливом на образцы из стали 08кп с обожженным грунтовым эмалевым покрытием. Нанесенный слой шликера подвергали сушке при температуре 120 °С с последующим обжигом в лабораторной муфельной электрической печи.

Краевой угол смачивания расплавами синтезированных эмалей твердой подложки исследовали на приборе конструкции ЮРГТУ «НПИ». Химическую стойкость покрытий оценивали по ДСТУ EN 14483-1:2007 действием 10 %-го раствора лимонной кислоты. Для определения свободной поверхностной энергии легкоочищаемых покрытий был применен метод Оуэнса-Вендта-Кабле, который базируется на измерении краевого угла смачивания стеклоэмалевой поверхности тестовыми жидкостями. Определение водопоглощения и открытой пористости каталитических стеклопокрытий проводили по методу насыщения жидкостью с последующим гидростатическим взвешиванием согласно ГОСТ 2409–95 (ISO 5017 – 88). Способность к самоочищению покрытий оценивали по потере массы растительного масла при нагреве 20 – 250 °С (метод П. Денни) и по стандарту ДСТУ ISO 8291:2005, легкость очище-

ния – согласно ЕТС-тесту, который предусматривает нанесение 10 %-го раствора холодной лимонной кислоты с выдержкой на протяжении 15 минут, достаточного количества порошка нитрата лития и выдержку в печи при 320 °С на протяжении 15 минут, нанесение достаточного количества 20 %-го раствора бульона с выдержкой в печи при 320 °С в течение 15 минут и очищение от остатков с использованием губки, пропитанной раствором бытового детергента после охлаждения поверхности до комнатной температуры.

Результаты и их обсуждение. Результаты определения зависимости краевого угла смачивания от температуры стекломатриц-основ легкоочищаемого покрытия KSM и каталитического покрытия GM от температуры (рис.1), свидетельствуют о том, что расплав стекломатрицы KSM смачивает подложку, начиная с 820 °С, но даже при 900 °С краевой угол смачивания превышает 70 градусов.

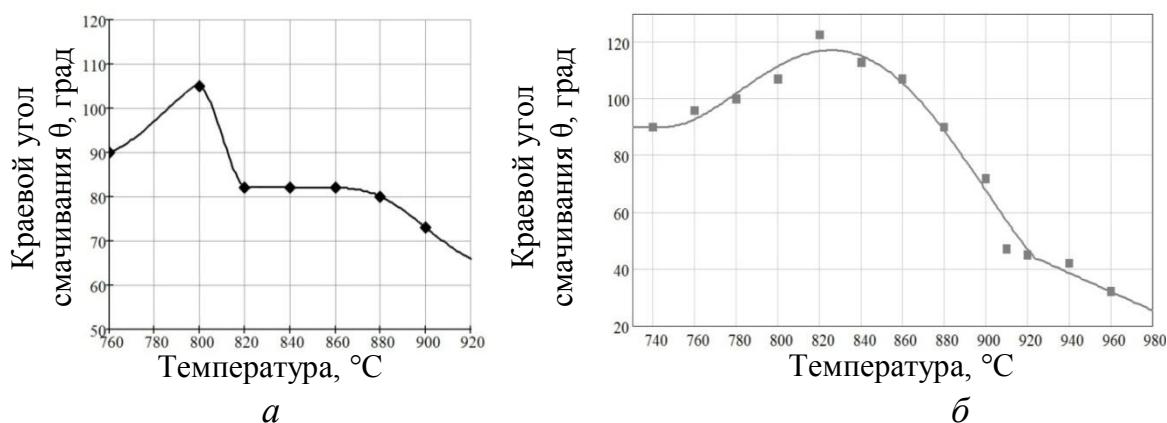


Рис. 1. Краевой угол смачивания стекломатриц: *а* – KSM, *б* – GM

Это происходит вследствие протекания процессов кристаллизации, особенно четко проявляющейся в условия длительного срока определения (120 мин). Согласно характеру кривой на рис. 1б, смачивание стали расплавом фритты GM начинается при температуре 860 °С и достигает интенсивной степени лишь после 920 °С.

Таким образом, данная фритта является достаточно тугоплавкой, что является предпосылкой формирования пористого покрытия уже при температуре 840 °С.

Значения поверхностного натяжения и температурного коэффициента линейного расширения фритт приведены в табл. 2. Согласно этим

показателям, на основе экспериментальных фритт можно получать покровные стеклоэмалевые покрытия, характеризующиеся бездефектной структурой.

Таблица 2. Значение физико-химических свойств экспериментальных стекломатриц

| Свойство | Стекломатрица | |
|---|---------------|--------|
| | KSM | GM |
| Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^7$, $1/^\circ\text{C}$ | 81,42 | 118,84 |
| Поверхностное натяжение σ , мН/м | 240 | 242,6 |

При создании композиций легкоочищаемых покрытий на основе фритты KSM в качестве тугоплавких наполнителей использовали оксиды кремния, циркония и алюминия (табл. 3). Их выбор обусловлен положительным влиянием на повышение химической стойкости и твердости покрытий.

Таблица 3. Состав экспериментальных легкоочищаемых композиционных покрытий

| Маркировка | Содержание компонентов, масс.ч. | | | |
|------------|---------------------------------|-------------------------|----------------|----------------|
| | Стекломатрица (фритта KSM) | Наполнитель | | |
| | | Al_2O_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 |



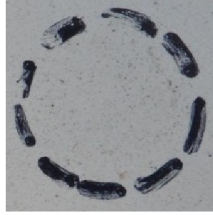


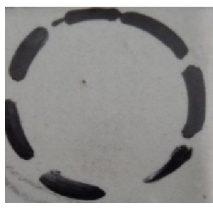
Установлено, что введение Al_2O_3 в количестве 5 масс. ч. сверх 100 масс. ч. фритт обусловило улучшение способности покрытия к легкой очистке при использовании всех видов тестовых продуктов.

Однако дальнейшее увеличение его содержания в композиции приводило к значительному ухудшению этого свойства.

Добавки кварцевого песка не улучшили способности покрытия к легкой очистке, тогда как введение ZrO_2 и увеличение его содержания до 10 и 15 масс. ч. приводило к существенному улучшению указанного свойства.

В результате определения химической стойкости, свободной поверхностной энергии и легкости очистки покрытий по международному ЕТС-тесту установлено, что композиция KSM-10Z в наибольшей степени отвечает выдвинутым требованиям (табл. 5).

Таблица 5. Результаты ЕТС-теста покрытий

| Маркировка | Холодная лимонная кислота | Холодная лимонная кислота + $LiNO_3$ | Холодная лимонная кислота + $LiNO_3$ + 20% раствор бульона |
|------------|---|---|---|
| KSM |  |  |  |
| KSM-Z10 |  |  |  |

Полученное из композиции KSM-10Z покрытие было равномерным, с гладкой поверхностью. Температура его обжига составляла $840\text{ }^{\circ}\text{C}$, оно характеризовалось термостойкостью, которая отвечала ГОСТ Р 50696-2006, свободной поверхностной энергией $53,454\text{ мДж/м}^2$, химической стойкостью класса АА, твердостью по методу царапания – 9Н и отличной способностью к легкой очистке.

В качестве каталитических компонентов были выбраны MnO_2 , CuO и Fe_2O_3 , которые добавляли к стекломатрице GM (табл. 5). Этот выбор базировался на данных об их способности катализировать процессы окисления углеводов [12].

Таблица 5. Состав экспериментальных каталитических композиционных покрытий

| Маркировка | Содержание компонентов, масс.ч. | | | |
|------------|---------------------------------|------------------|-----|--------------------------------|
| | Стекломатрица (фритта GM) | Наполнитель | | |
| | | 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 |

Покрытие на основе фритты GM и катализатора MnO₂, полученное после обжига при температуре 660 °С, показало самую большую способность к самоочистке (рис. 2), что свидетельствует о высокой каталитической активности к процессу разложения жиров именно марганецсодержащего наполнителя. Термостойкость покрытия отвечала ГОСТ Р 50696-2006.

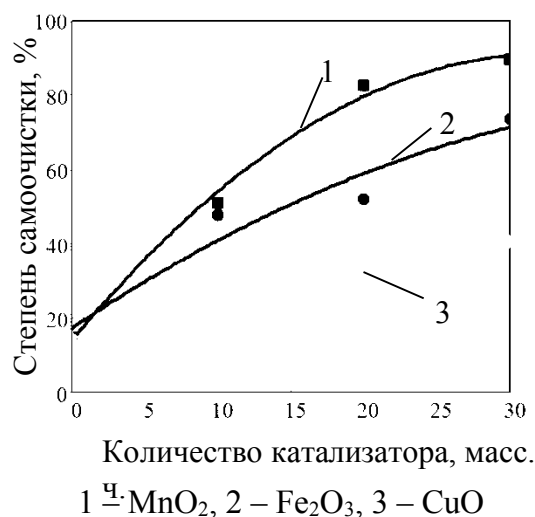


Рис. 2. Зависимость степени самоочистки композиционного покрытия от количества катализаторов

Максимальные значения пористости, которые обеспечивают высо-

кую степень самоочистки, наблюдались для покрытия состава GM-30M, обожженного при температуре 680 °C (рис. 3).

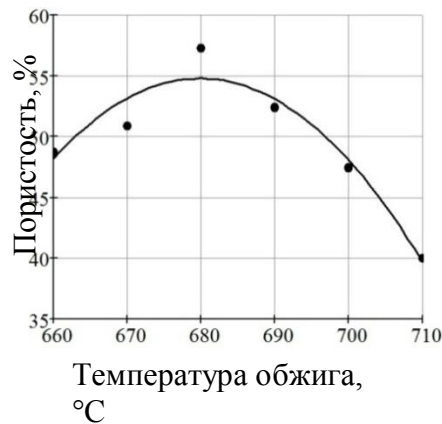


Рис. 3. Зависимость пористости композиционных марганецсодержащих покрытий GM от температуры обжига

Способность покрытия состава GM-30M к самоочистке по стандарту ДСТУ ISO 8291:2005 составляла 13 циклов (рис. 4), при том, что достаточное количество циклов для каталитических покрытий, полученных по шликерной технологии нанесения, составляет лишь 8 [5].



Рис. 4. Результаты испытания способности к самоочистке покрытий на основе композиции GM-30M

Выводы. В результате выполнения комплекса исследований установлены особенности получения легкоочищаемых и каталитических стеклокомпозиционных покрытий на основе разработанных стекломатриц в системе $R_2O - CaO - RO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$ и тугоплавких и каталитических наполнителей. Разработанные покрытия отвечают требованиям международных стандартов к таким материалам и могут быть использованы для защиты духовых шкафов бытовых плит.

Список литературы: 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., Schanné A., Roques F.; Ferro France-S.A.R.L, Saint Dizier. – № 10/311182; Заявл. 25.06.2001; Оpubл. 28.02.2006. 5. *Aronica A.* Smalti Autopulenti Catalitici per Applicazione Elettrostatica a Polvere // Smalto Porcellanato. – 2002. – № 2. – P. 49 – 53. 6. *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; Оpubл. 25.12.1979. 7. *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; Оpubл. 13.11.2002. – Bulletin 2002/46. 8. *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>. 9. *Курякин М.О.* Легко- та самоочисні кальційборосилікатні склокомпозиційні покриття для побутового нагрівального обладнання: Автореф. дис... к-та техн. наук: 05.17.11 / НТУ «ХП». – Х.: 2013. – 20 с. 10. *Голеус В.И.* Проектирование составов эмалей с заданным комплексом свойств // Информационный вестник УАЭ. – 2008. – № 2. – С. 20 – 35. 11. *Аппен А.А.* Химия стекла. – Л.: Химия, 1976. – 296 с. 12. *Пат. 3718498 США*, МПК B44D 1/02. Catalytic Composition. / Denny P.J., Dowden D.A.; ICI Ltd., London – № 128684 ; Заявл. 29.03.1971; Оpubл. 27.02.1973.

Надійшла до редколегії 25.03.14

УДК 666.293

Особенности синтеза стеклопокрытий с легко- и самоочищающейся поверхностью / Л.Л. Брагина, Н.А. Курякин, Ю.О. Соболев, М.Н. Капинос, А.А. Редина // Вісник НТУ «ХП». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х.: НТУ «ХП» – 2014. – № 16 (1059). – С. 145 –154. Бібліогр.: 12 назв.

З використанням розрахункових і експериментальних методів дослідження властивостей склоемалевих фрит та покриттів встановлена можливість одержання інноваційних легкоочисних й каталітичних склокомпозиційних покриттів на основі скломатриці 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 склокомпозиційні покриття, які відповідають вимогам до захисних покриттів для сталевих деталей побутових плит.

Ключові слова: легкоочисне покриття, каталітичне покриття, скломатриця, хімічна стійкість, духова шафа.

The possibility of obtaining the innovative easy-to-clean and catalytic glass-composite coatings on the base of glass matrices in the $R_2O - CaO - RO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$ system and crystalline fillers has been established with the use of computational and experimental methods for determination of the properties of glass enamel frits and coatings. The effect of chosen fillers on physico-chemical and performance properties of the coatings has been shown. Glass-composite coatings that meet the requirements to protective coatings for steel parts of domestic stoves have been developed.

Keywords: easy-to-clean coating, catalytic coating, glass matrix, chemical resistance, oven.