

*Канд. техн. наук М. О. Курякін,
д-р техн. наук Л. Л. Брагіна, А. О. Рєдіна
(НТУ «Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків, Україна)*

Вплив типів каталізаторів окиснення на самоочищення композиційних покриттів

Вступ

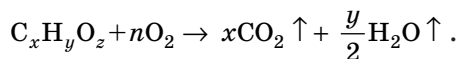
Необхідність подальшого розвитку виробництва вітчизняної побутової техніки, зокрема газових та електричних плит побутового призначення, визначає актуальність розробки нових покриттів для захисту сталевих деталей духових шаф.

Підвищення вимог щодо технологій і матеріалів, які застосовуються в житлових приміщеннях, а також прагнення до покращення умов обслуговування кухонного обладнання стали причиною розробки нових типів склопокриттів, які мають властивості самоочищення. До них належать каталітичні та піролітичні.

Каталітичні покриття характеризуються здатністю до розкладання харчових забруднень за температури експлуатації духової шафи (180—280 °С) завдяки наявності в них речовин, які каталізують процеси руйнування органічних забруднень [1]. Каталітичні покриття є одними з найбільш перспективних покриттів в умовах вітчизняного ринку побутової нагрівальної техніки [2].

Сутність очищення поверхонь духових шаф полягає у поглинанні каталітичним покриттям частинок жиру з подальшим їх каталітичним розщепленням.

Цей процес відбувається за наступною схемою, умовою якою є поруватість покриття [3]:



Дослідження, присвячені синтезу склоемалевих та склокомпозиційних каталітичних покриттів, набули значного поширення за кордоном в останньому десятиріччі.

Композиційне каталітичне покриття повинно містити частково або повністю оплавлену склоемалеву фриту і частки каталізаторів окиснення, які підібрані таким чином, щоб одночасно із високою каталітичною активністю були забезпечені оптимальні

показники інших характеристик, зокрема міцності зчеплення з ґрунтовим шаром, поруватості структури, а також товщини покриття, яка повинна складати не менше 150 мкм.

При формуванні склоподібного покриття на підкладці з різних матеріалів робоча в'язкість емалі має знаходитися в інтервалі 10^3 — 10^4 Па·с, а поверхневий натяг (σ) покривної емалі — 235—245 Н/м [4]. Крім того, якісні показники одержуваних покриттів (міцність зчеплення, суцільність та термостійкість) значно залежать від значень їх ТКЛР (α), які повинні бути меншими відносно ТКЛР металу та більшими відносно ТКЛР ґрунту.

Метою даної роботи є розробка композиції скломатриці та тугоплавких каталітичних наповнювачів для створення емалей зазначеного типу.

Експериментальна частина

Вибір складових емалевої скломатриці було здійснено з урахуванням встановлених вимог до фрит, але для зменшення об'єму досліджень та швидшого досягнення бажаних результатів замість значної кількості масштабних експериментів використовують методи математичного планування з рівняннями регресії, які чітко описують вплив хімічного складу на потрібні властивості скломатеріалів.

У зв'язку з цим хімічний склад дослідної покривної емалі ПКЕ (таблиця) — основи самоочисного покриття в оксидній системі SiO_2 — Na_2O — Al_2O_3 — CaO — B_2O_3 — P_2O_5 — ZrO_2 , на базі якої одержують більшість сучасних силікатних емалей, було отримано шляхом розв'язання системи рівнянь — адитивних формул з відповідними парціальними факторами та значеннями, що знаходяться у встановлених межах обраних фізико-хімічних властивостей [5].

Таблиця

Хімічний склад дослідної покривної емалі GM

Марка фрити	Вміст компоненту, мас. %						
	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	P_2O_5	Na_2O	CaO	ZrO_2
ПКЕ	58,83	7,35	2,94	2,94	22,06	4,41	1,47

Для отримання склоемалі із зазначеним хімічним складом були підібрані сировинні матеріали та проведено розрахунок шихтового складу з використанням програмного пакету MathCAD.

Шихти фрит готували змішуванням технічних сировинних компонентів та хімічних реактивів з наступним варінням у лабораторній електричній печі з силітовими нагрівачами в корундових тиглях. Готовність емалі визначали пробую на нитку, яка не повинна була мати непроварених часток. Після варіння проводили грануляцію у холодній воді та сушіння фрити за температури 120—180 °С. Отриману фрити подрібнювали у лабораторних фарфорових ступках до повного проходження порошку крізь сито 008.

Експериментально визначали змочувальну здатність дослідної фрити до сталі 08кп за методикою ЮРГТУ (НПИ) [6] та їх плавкість за методом К. П. Азарова [7].

Забезпечення довгострокової каталітичної активності композиційного покриття для захисту духових шаф може бути досягнуто шляхом створення композиції «склоемаль — каталізатор» та формування в процесі його випалу пористої структури або шорсткуватої поверхні. Каталітичні речовини обирались згідно з їх каталітичною активністю, яка наведена в науково-технічній та патентній літературі. Як каталізатор окиснення харчових забруднень було обрано оксид марганцю (IV), міді (II) та заліза (III) на основі даних щодо їх здатності каталізувати процеси окиснення вуглеводнів [8].

Одержані композиції мали наступні марки: з наповнювачем Fe_2O_3 — ПКЕ-F10, ПКЕ-F20, ПКЕ-F30, з наповнювачем MnO_2 — ПКЕ-M10, ПКЕ-M20, ПКЕ-M30 та з наповнювачем CuO — ПКЕ-C10, ПКЕ-C20, ПКЕ-C30, із вмістом наповнювачів відповідно 10, 20 та 30 мас. % понад 100 мас. % фрити.

Фрити, каталізатори окиснення та добавки змішували в лабораторних фарфорових ступках, готували шлікери. З метою видалення забруднень сталеві пластинки попередньо очищували з використанням хімічного знежирення за допомогою розчину кальцинованої соди з концентрацією 20 г/л. Покриття піддавали сушінню за температури 120 °С з подальшим випалом бісквітного шару в лабораторній муфельній електричній печі за температури 840 °С. Після випалу ґрунтового покриття за аналогічною методикою отримували покривні емалеві покриття, температура їх випалу складала від 660 до 780 °С.

Для покриттів визначали міцність зчеплення зі сталлю 08кп [8], крайовий кут змочування емалевих покриттів водою, водопоглинання та відкрити пористість склокерамічних каталітичних покриттів за методом насичення рідиною й наступним гідростатичним зважуванням [9]. Здатність до самоочищення

визначали за втратою маси краплі рафінованої соняшникової олії після витримки впродовж півгодини за температури 250 °С. Для каталітичних покриттів, які виявили найбільшу здатність до самоочищення, цю властивість визначали також за методикою національного стандарту України ДСТУ ISO 8291:2005 [10].

Результати та їх обговорення

Температурну залежність змочувальної здатності дослідної емалевої фрити до поверхні твердої речовини відображено на рис. 1, з якого видно, що змочування маловуглецевої сталі розплавом фрити ПКЕ починається за температури $t = 860$ °С і досягає інтенсивного ступеня лише після 920 °С. Тобто дослідна фрита досить тугоплавка, що є засадою формування поруватого покриття в умовах випалу за температури не вище 840 °С.

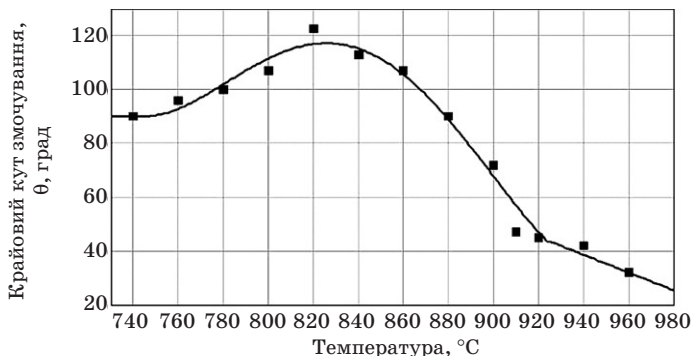


Рис. 1. Температурна залежність змочувальної здатності дослідної емалевої фрити ПКЕ

Результати визначення інтервалу плавкості дослідної емалі, зокрема істинного коефіцієнту плавкості емалевої фрити, показані на рис. 2.

Згідно з одержаними даними (рис. 2), температурний інтервал плавкості цієї фрити складає $\Delta = 140$ °С за початкової температури $t_{\text{п}} = 660$ °С ($H = 8$ мм) та кінцевої $t_{\text{к}} = 800$ °С ($H = 2$ мм). Таким чином, розрахункова фрита ПКЕ є достатньо технологічною для утворення покриття в умовах випалу до 840 °С.

Встановлення залежності ступеня самоочищення експериментальних покриттів показало, що покриття на основі емалі ПКЕ та каталізатору MnO_2 , отримане після випалу за температури 660 °С, виявило найкращу за всі інші здатність до самоочищення (рис. 3).

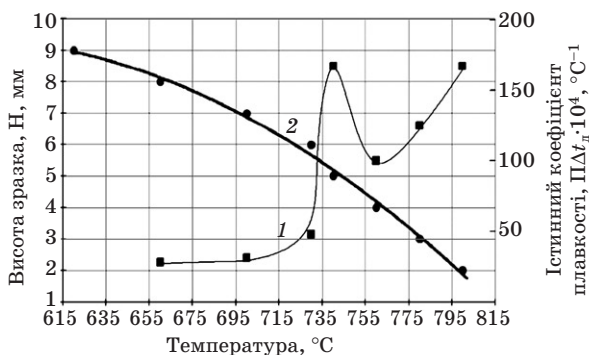


Рис. 2. Залежність висоти зразка та дійсного коефіцієнту плавкості дослідної фрити від температури: 1 — висота зразка; 2 — істинний коефіцієнт плавкості

Залежності на рис. 3 свідчать про високу каталітичну активність до процесу розкладання жирів саме композиції з вмістом MnO_2 .

Для отримання поруватого каталітичного покриття необхідно випалювати його за температури нижчій, ніж температура повного оплавлення вихідної покривної емалі.

Здатність композиційного покриття ПКЕ-М30 до утворення поруватого покриття, обраного за найкращою здатністю до самоочищення, визначали шляхом встановлення його відкритої пористості після випалу та водопоглинання за температур 660—710 °С. Результати визначення цих властивостей ілюстровані кривими на рис. 4 і 5.

Ці результати (рис. 4, 5) переконливо свідчать про досягнення відкритої пористості та, відповідно, водопоглинання після випалу за температури $t = 680$ °С. Тому саме цю температуру було остаточно обрано в даній роботі для подальших експериментів.

У результаті підсумкового випробування на здатність до самоочищення каталітичного покриття за стандартом ДСТУ ISO 8291:2005 було встановлено, що покриття, що містить 30 мас. ч. оксиду марганцю як каталізатор окиснення, після випалу

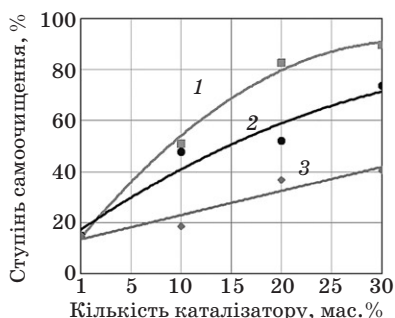


Рис. 3. Залежність ступеня самоочищення композиційного покриття від температури їх випалу: 1 — ПКЕ-М, 2 — ПКЕ-Ф, 3 — ПКЕ-С

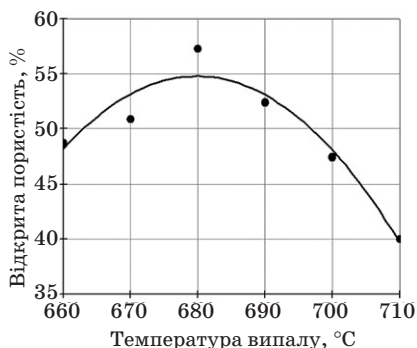


Рис. 4. Залежність відкритої пористості композиційного покриття ПКЕ-М30 від температури випалу

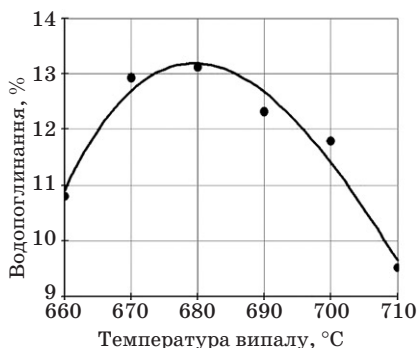


Рис. 5. Залежність водопоглинання композиційного покриття ПКЕ-М30 від температури випалу

за температури 680°C характеризується 13 циклами самоочищення. Це значно перевищує дану здатність для відповідних закордонних покриттів [3].

Висновки

На основі виконаних випробувань властивостей емалевих фрит і покриттів доведено можливість отримання склокерамічного покриття на основі композиції «склоемаль — каталізатор». Найбільша здатність до самоочищення від харчових забруднень була виявлена при застосуванні покриття з вмістом MnO_2 30 мас. ч. на 100 мас. ч. фрити. Таке покриття є перспективним для застосування в духових шафах газових та електричних плит побутового призначення.

Бібліографічний список

1. Pat. 3759240 USA, IPC A21B 1/00. Iron-Containing Porcelain Enamels for Self-Cleaning Cooking Oven. / Borowski B. J. ; applicant and assignee Ferro Corp., Cleveland — № 282267 ; Filed 21.08.1972 ; Date of Patent 18.09.1973. — 6 p.
2. Pat. 5264287 USA, IPC B32B 15/00. Rare-Earth Containing Frits Having a High Glass Transition Temperature and their Use for the Production of Enamels Having Improved Heat Resistance / Grebe V. J., Saad E. E., Sproson D. W. [et al.]; applicant and assignee Miles Inc., Pittsburgh. — № 988056 ; Filed 12.09.1992 ; Date of Date of Patent 10.23. 1993. — 4 p.
3. Aronica A. Smalti Autopulenti Catalitici per Applicazione Elettrostatica a Polvere / A. Aronica // Smalto Porcellanato. — 2002. — № 2. — P. 49—53.
4. Pat. 3888790 USA, IPC B32b 15/18, B44d 1/34. Process For Preparing a Catalytically Active Ceramic Coating / Chay D. M. ; applicant and assignee Du Pont Co., Wilmington — № 399328 ; Filed 20.09.1973 ; Date of Patent 10.06.1975. — 10 p.

5. *Голеус В. И.* Расчет вязкости расплавов эмалей / В. И. Голеус, А. Я. Белый // *Стекло и керамика*. — 1997. — № 8. — С. 30—31.

6. Методические указания к выполнению лабораторной работы «Определение краевого угла смачивания силикатными расплавами твердых веществ» по курсу «Химическая технология стекла, ситаллов, эмалевых и жаростойких покрытий» / сост. Свирский Л. Д., Соболев Н. П. — Х. : ХПИ, 1987. — 8 с.

7. *Зубехин А. П.* Методы и средства исследований и контроля в стеклоэмалировании : учеб. пособие / А. П. Зубехин, В. Е. Горбатенко. — Новочеркасск : ЮРГТУ (НПИ), 1995. — 170 с.

8. Эмали силикатные (фритты). Технические условия : ГОСТ 24405—80. Эмали силикатные (фритты). Технические условия. — [Введен 1981-07-01]. — М. : Издательство стандартов, 1991. — 12 с. — (Межгосударственный стандарт).

9. Практикум по технологии керамики : учеб. пособие для вузов / под ред. И. Я. Гузмана — М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2005. — 336 с.

10. Посуд зі склоподібним та фарфоровим емалевим покритвом. Метод випробування на самоочищення [ISO 8291:1986, IDT] : ДСТУ ISO 8291:2005. — [Чинний від 2007-01-01]. — К. : Держспоживстандарт України, 2007. — 4 с. — (Національний стандарт України).

Рецензент к. т. н. Криворучко П. П.