

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

Каталітична активність самоочисних силікатних покриттів у системі $R_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$

Вступ

Необхідність подальшого розвитку виробництва вітчизняної побутової техніки визначає актуальність розробки нових покриттів для захисту сталевих деталей кухонного нагрівального обладнання. До сучасних світових тенденцій у розробці нових матеріалів побутового призначення відноситься, зокрема, одержання покриттів із здатністю до самоочищення або легкого очищення, які спрощують експлуатацію кухонного нагрівального обладнання.

Одним із засобів полегшення очищення внутрішньої поверхні духових шаф побутових плит, мікрохвильових печей та інших видів кухонного нагрівального обладнання є застосування самоочисних каталітичних покриттів. Такі покриття здатні поглинати та руйнувати органічні забруднення у вигляді жирів, які потрапляють на стінки кухонного обладнання, за температури його експлуатації. Таким чином, для очищення таких покриттів не потрібно спеціальних циклів нагріву (як у випадку піролітичних самоочисних покриттів та покриттів steam-clean), а видалення забруднень не потребує втручання людини (як у випадку легкоочисних покриттів). Існує декілька типів каталітичних покриттів вказаного призначення, але найбільш поширеними з них завдяки своїм фізико-хімічним та експлуатаційним властивостям виявились покриття по маловуглецевим сталям на основі тугоплавких силікатних склоемалей. Такі склоемалі дозволяють отримувати розвинену (порувату) структуру каталітичного покриття, яка утворюється за традиційних температур випалу склоемалей для маловуглецевих сталей (800—840 °C), та забезпечувати здатність до самоочищення, що відповідає 3—6 циклам за ISO 8291 [1].

Сучасні зарубіжні каталітичні покриття такого типу, наприклад фірми ICI (Велика Британія) [2], Bosch-Siemens Hausgeraete

GmbH (Німеччина) [3], Matsushita Electric Industrial Co Ltd (Японія) [4] та ін., характеризуються наявністю вартісних та дефіцитних в Україні компонентів. Зокрема, для використання як каталізаторів окиснення була запропонована велика кількість металів та їх сполук. Серед них — сполуки купруму, стануму, ванадію, ніобію, вісмуту, хрому, молібдену, вольфраму, мангану, ренію, феруму, кобальту, нікелю та церію, а також дорогі металі: рутенію, родію, паладію та платини [5; 6].

У зв'язку з необхідністю одержання ефективних, технологічних та економічних вітчизняних каталітичних покриттів метою даної роботи є розробка композиції для їх отримання та встановлення оптимальних параметрів одержання вказаних покриттів.

Проте, попередні дослідження [7] показали ефективність використання для цієї мети саме манган (IV) оксиду як каталізатору окиснення. Разом з ним доцільним є використання каталізатора розкладання харчових забруднень. Його функція полягає у розщепленні складних органічних сполук до більш низькомолекулярних. Як показали дослідження, одними з найбільш ефективних каталізаторів розкладання жирів є кальцій силікати складу CaSiO_3 (воластоніт та псевдоволастоніт) [8].

Експериментальна частина

Для одержання самоочисних каталітичних покриттів було створено композицію з фрити-скломатриці (фрита *C*), яка забезпечує необхідні плавкісні характеристики покриття, фрити-наповнювача (фрита *B*), яка кристалізується при короткочасному випалі покриття з утворенням воластоніту та псевдоволастоніту, а також кристалічного каталітичного наповнювача — MnO_2 . Склади фрити-скломатриці та фрити-наповнювача були отримані в системі $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, де R_2O — Na_2O та K_2O , шляхом математичного моделювання із врахуванням встановлених критеріїв-вимог до їх властивостей та деяких співвідношень компонентів. Зокрема, у фриті *B* молярне співвідношення $\text{SiO}_2:\text{CaO}$ повинно складати 1,5:1 (умова кристалізації воластоніту в скломатеріалах [9; 10]).

Для отримання фрит дослідних склоемалей були підібрані наступні сировинні матеріали: пісок кварцовий (ГОСТ 22551), бура (ГОСТ 8429), діоксид титана (ГОСТ 9808), сода кальцинована (ГОСТ 5100), селітра натрієва (ГОСТ 828), крейда (ГОСТ 12085), поташ (ГОСТ 10690), глинозем (ГОСТ 30559),

плавиковий шпат (ГОСТ 19724), технічний MgO (ГОСТ 844), тринатрійфосфат (ГОСТ 201), діоксид титану (ГОСТ 9808). Розрахунок шихтового складу було проведено з використанням програмного пакету Mathcad.

З подрібнених до проходження крізь сито 063 фрит, каталізатора окиснення та млинних добавок готували шлікери змішуванням їх з водою. З метою видалення забруднень сталеві пластинки попередньо очищували і знежирювали розчином кальцинованої соди з концентрацією 20 г/л. Для отримання ґрунтового шару на пластинку наносили шлікер ґрунтової склоемалі, 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 аналогічним способом отримували покривні емалеві покриття, температура їх випалу складала від 700 до 840 °С.

Для фрит експериментально визначали змочувальну здатність за методом сидячої краплі. Зразки фрит, виготовлені пресуванням, що мали форму таблетки діаметром 5 мм, розташовували в центрі сталевого диску або спресованої пластинки з речовини-каталізатора діаметром 28 мм, завантажували у піч за кімнатної температури і поступово нагрівали зі швидкістю 3 °С/хв. З моменту початку змочування через кожні 25 °С протягом 15 хв температуру підтримували незмінною, проводячи зарисовування тіньового зображення гарячої краплі. Крайовий кут змочування визначали шляхом заміру кута нахилу дотичної із точки дотику зарисованого контура краплі зі сталевим диском або спресованою пластинкою з речовини-каталізатора до контура краплі.

Інтервал плавкості визначали за методом деформації під навантаженням. Для випробувань застосовували зразки у вигляді тонкостінних трубок висотою 10 мм, зовнішнім діаметром 20 мм та внутрішнім — 15 мм. Зразки виготовляли з подрібненої емалевої фрити шляхом формування за допомогою пресформи. Їх завантажували в піч і поступово нагрівали зі швидкістю 3 °С/хв до температури, за якої висота зразка становила 2 мм.

За даними експерименту для додаткової оцінки розраховували істинний коефіцієнт плавкості:

$$\Pi \Delta t_i = \frac{h_i - h_k}{h_i(t_k - t_i)},$$

де $\Pi \Delta t_i$ — істинний коефіцієнт плавкості, °С⁻¹; h_i, h_k — початкова та кінцева висота зразку, при зменшенні висоти на 1 мм, мм;

$(t_k - t_i)$ — різниця початкової та кінцевої температури, яка відповідає зменшенню висоти зразка на 1 мм, °С.

Дослідження формування силікатів кальцію у фриті-наповнювачі проводили за нагріву в градієнтній лабораторній печі, а також за методом рентгенофазового аналізу на рентгєнівському дифрактометрі ДРОН-3М. Ступінь самоочищення визначали за втратою маси краплі рафінованої соняшникової олії після витримки за температур 50—250 °С протягом 15—60 хв. Здатність до самоочищення розроблених каталітичних покриттів визначали також за методикою національного стандарту України ДСТУ ISO 8291:2005.

Результати та їх обговорення

У результаті проведення досліджень змочувальної здатності розроблених фрит по відношенню до сталевго субстрату було встановлено, що фрита *B* не змочує поверхню субстрату в інтервалі температур 20—860 °С внаслідок інтенсивної кристалізації в умовах проведення дослідження, що унеможливує розтікання зразка по поверхні.

Для фрити *C* залежність крайового кута змочування від температури наведено на рис. 1, з якого видно, що фрита характеризується широким інтервалом змочувальної здатності, температура повного змочування ($\theta = 20^\circ$) складає 842 °С, що відповідає встановленим вимогам до температури випалу фрити.

Інтервал плавкості для фрити *C* є більш низькотемпературним, ніж для фрити *B* (рис. 2 та 3), що можна пояснити утворенням тугоплавкої кристалічної фази в останній.

Отже, інтервал плавкості двофритних композицій з дослідних фрит буде достатньо широким і знаходитиметься в межах 570—710 °С, що позитивно впливатиме на технологічність процесу одержання покриття з двофритної композиції.

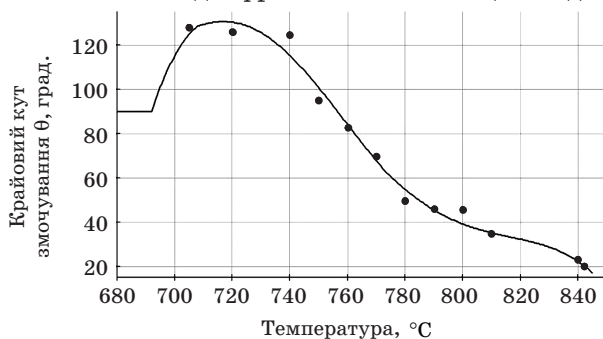


Рис. 1. Крайовий кут змочування сталевго субстрату фритом *C*

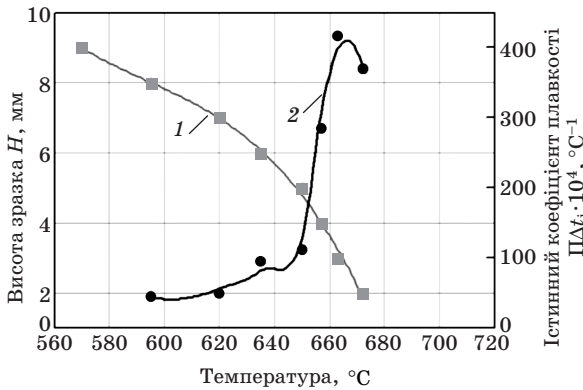


Рис. 2. Плавкість фрити С:

1 — висота зразка, 2 — істинний коефіцієнт плавкості

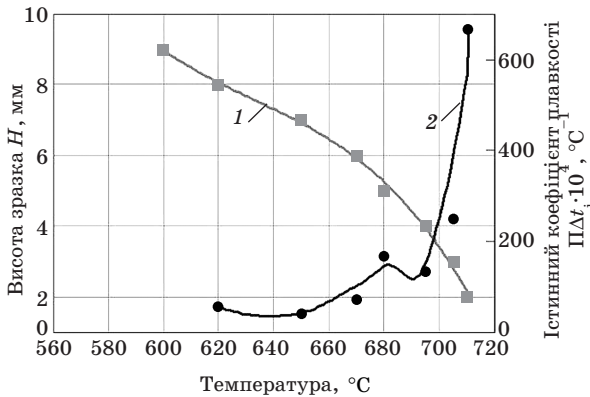


Рис. 3. Плавкість фрити В:

1 — висота зразка, 2 — істинний коефіцієнт плавкості

Визначення кристалізаційної здатності склофрити В за градієнтно-термічним методом показали, що її кристалізація починається за температури 700 °С та має об'ємний характер.

Склад фаз, що кристалізуються, було досліджено за допомогою рентгенофазового аналізу (рис. 4). Встановлена кристалізація воластоніту та псевдоволластоніту підтверджує вірність встановлених вимог до хімічного складу склокристалічного компонента композиції. При збільшенні тем-

ператури витримки кількість кристалічної фази збільшується, про що свідчить збільшення кількості піків на дифрактограмі.

З урахуванням потрібних значень плавкісних і фізико-хімічних характеристик, було обрано наступний склад композиції ВС для отримання самоочисного каталітичного покриття, мас. % зверху 100 % : 75 фрити С, 25 фрити В та 40 MnO₂.

Здатність до каталітичного самоочищення самоочисного покриття ВС на основі згаданої композиції, яке було випалено за 700 °С впродовж 5 хв з метою утворення необхідного ступеню поруватості в результаті неповного оплавлення склофрит, характеризувалося 10 циклами самоочищення

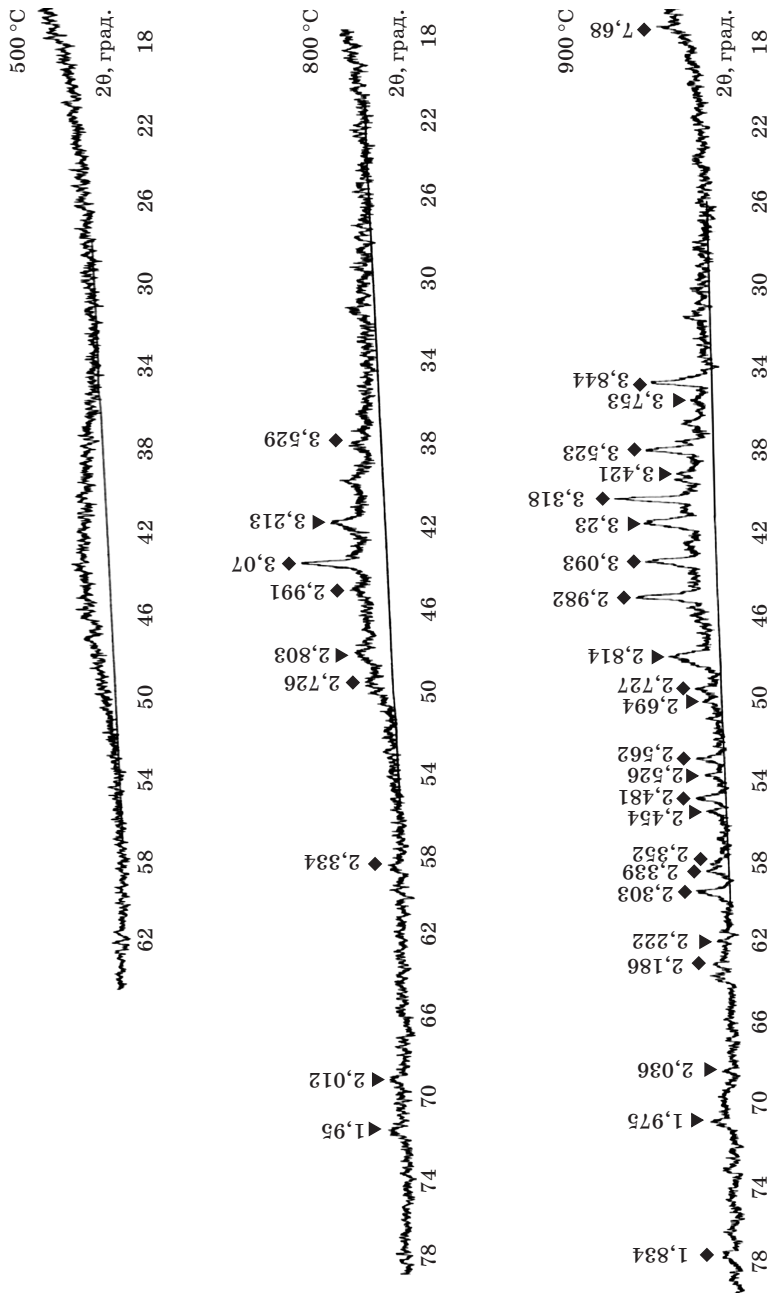


Рис. 4. Дифрактограми фрити В
 ▼ — псевдоволластоніт, ◆ — воластоніт

за ДСТУ ISO 8291:2005. Випал покриттів за температури 720 °С та більше призводив до погіршення здатності покриттів аналогічного складу до каталітичного самоочищення (7 циклів).

Вплив температури на здатність до каталітичного самоочищення покриттів було встановлено шляхом визначення втрати рафінованої соняшникової олії, поглиненої поверхнею покриття, після витримки протягом 30 хв за температур 50—250 °С. Разом з розробленим покриттям ВС було проведено аналогічне випробування для церійвміщуючого каталітичного покриття марки С1, склад якого був запатентований компанією ICI, Велика Британія [2]. Отримані в результаті цього визначення криві, які наведено на рис. 5, відповідають експоненціальним залежностям:

$$C_{C1} = 1,842 \cdot 10^{-6} \cdot e^{0,024T} - 5,85 \cdot 10^{-3}, \quad (1)$$

$$C_{BC} = 0,140 \cdot 10^{-6} \cdot e^{0,029T} + 12,48 \cdot 10^{-3}, \quad (2)$$

де T — температура витримки, К; e — основа натурального логарифма.

З рис. 5 видно, що розроблене покриття ВС за здатністю до самоочищення наближається до закордонного церійвміщуючого самоочисного склопокриття марки С1. Крім того виявлено, що його компоненти є порівняно менш вартісними.

Вплив тривалості витримки рафінованої соняшникової олії за температури 200 °С на здатність до самостійного очищення розробленого покриття, наведений на рис. 6, було визначено аналогічним чином. Ступінь самоочищення розробленого покриття

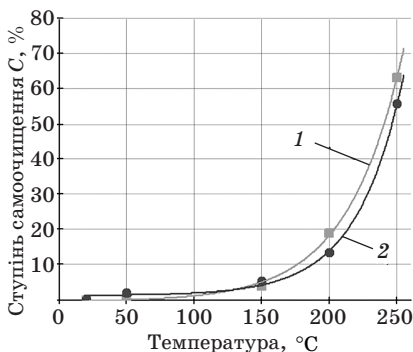


Рис. 5. Залежність ступеня самоочищення каталітичних покриттів від температури витримки:

- 1 — каталітичне покриття С1;
2 — покриття ВС

збільшується при збільшенні часу витримки і відповідає лінійній залежності:

$$C_{BC} = 4,43 \cdot 10^{-3} \tau + 6 \cdot 10^{-3},$$

де τ — час витримки, хв.

Висновки

Проведено дослідження, в результаті яких розроблено вітчизняне самоочисне каталітичне покриття в системі $R_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$. Встановлено, що найбільшу здатність до самоочищення від харчових забруднень розроб-

лене покриття має за умови його випалу за температури 700 °С. Розроблене покриття є перспективним для застосування в духових шафах газових та електричних плит побутового призначення.

Бібліографічний список

1. *Aronica A. Smalti Autopulenti Catalitici per Applicazione Elettrostatica a Polvere / A. Aronica // Smalto Porcellanato. — 2002. — № 2. — P. 49—53.*

2. Pat. 3988514 USA IPC B05D 7/22, B05D 3/02. Catalytic Material. / Denny P. J., Crooks D. A.; applicant and assignee ICI Ltd., London — № 417935; Filed 21.11.1973; Date of Patent 26.10.1976.

3. Pat. 4180482 USA IPC B01J 29/06, A21B 1/00. Self-Cleaning Catalytic Coating. / Nishino A., Sonetaka K., Kimura K. [et al.]; applicant and assignee Matsushita Electric Industrial Co., Kadoma. — № 915260; Filed 13.06.1978; Date of Patent 25.12.1979.

4. Pat. 5387475 USA IPC B32B 9/00, B32B 33/00, B01J 21/00. Catalytic Coating for Cooking Surfaces. / Baresel D., Scharner P., Janku H.; applicant and assignee Bosch-Siemens Hausgeraete GmbH, Munich — № 862534; Filed 13.12.1990; Date of Patent 07.02.1995.

5. Pat. EP0565941B1 European Union МПК6 B01J 37/02. Catalytically Active Coating Composition / Weigand M., Voss E.; applicant and assignee Merck Patent GmbH, Darmstadt — № 93105251.8; Filed 30.03.1993; Date of Patent 28.05.1997, bull. № 93/42.

6. 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.

7. Патент 93961 Україна, МПК C03C 8/14. Самоочисне каталітичне покриття / Брагіна Л. Л., Шалигіна О. В., Курякін М. О.; Заявник та власник НТУ «ХП». — № а 2010 00043; заявл. 11.01.2010; опубл. 25.03.2011, Бюл. № 6.

8. Pat. 4515862 USA IPC3 B32B 9/06, B32B 15/04. Coated Surface Capable of Decomposing Oils. / Maki M., Kaneko Y., Kobayashi I.; applicant and assignee Matsushita Electric Industrial Co., Kadoma — № 586144; Filed 05.05.1984; Date of Patent 07.05.1985.

9. The Effect Of Nucleation Catalysts on Crystallization Characteristics of Aluminosilicate Glasses / S. N. Salama, S. M. Salman, H. Darwish // *Ceramics — Silikáty.* — 2002. — Vol. 46, № 1. — P. 15—23.

10. Effect of Al₂O₃ Content on Residual Stress and Properties of CAS Glass-ceramics / J. Xie, X. Long, J. Cheng [et al.] // *Journal of Wuhan University of Technology — Material Science Edition.* — 2008. — Vol 23, № 6. — P. 889—892.

Рецензент к. т. н. Чаплянко С. В.

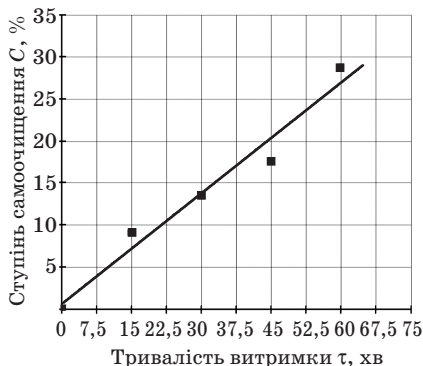


Рис. 6. Залежність ступеня самоочищення каталітичного покриття ВС від тривалості витримки за температури 200 °С