

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

## **Легкоочисні хімічно стійкі композиційні покриття**

### **Вступ**

Сьогодні все більш широке застосування отримують легкоочисні хімічно стійкі композиційні покриття для захисту різних видів нагрівальної побутової техніки, в тому числі духових шаф газових і електричних побутових плит, мікрохвильових печей, різних елементів сучасного кухонного обладнання. Серед легкоочисних покриттів найбільш відомі тефлонові, емалеорганічні, нано- або золь-гель покриття, які модифікують властивості поверхні виробів, і чисто склоподібні та склокомпозиційні покриття на основі скломатриці і тугоплавких наповнювачів [1—4]. З наведених видів покриттів з позиції екологічної чистоти, вартості та простоти технології найбільшу перевагу віддають склоподібним легкоочисним покриттям, так званим Easy-to-clean (ЕТС).

Істотні результати з розробки антикорозійних склокерамічних легкоочисних покриттів досягнуті у США, Франції, Бельгії, Німеччині, Італії, Словенії [5]. Вони являють собою безґрунтові та покривні емалі на основі лужноалюмофосфатних, цирконієвофосфатних та лужноборосилікатних фрит, а також лужносілікатних фрит, що містять оксиди рідкоземельних елементів [6; 7]. В Україні побутова техніка зі вказаним типом покриття представлена лише в імпортному виконанні у зв'язку з відсутністю до останнього часу вітчизняних напрацювань стосовно хімічного складу фрит та технології їх нанесення.

Тому метою даної роботи є розробка складу склокомпозиційних ЕТС-покриттів, що отримуватимуть за розповсюдженою шлікерною технологією, для захисту духових шаф з необхідними експлуатаційними характеристиками, визначення яких включає використання міжнародних стандартів, методик та сформульованих вимог по їх значенням (табл. 1).

## Комплекс вимог до легкоочисних покриттів

Характеристика	Значення	Міжнародний стандарт або методика
Поверхня	Гладка	Візуальна і тактильна оцінка
Хімічна стійкість	A+; AA	ДСТУ EN 14483-1:2007
Вільна поверхнева енергія	< 60 мДж/м <sup>2</sup>	Метод Оуенса—Вендта—Кабле
Здатність до легкого очищення	Відсутність видимих відмін чи забарвлення	ETC-тест

Композиції для одержання даного типу покриттів складаються з лужноборосилікатної скломатриці та тугоплавких наповнювачів  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ .

## Експериментальна частина

Для отримання лужноборосилікатної фрити-скломатриці шихту готували змішуванням технічних сировинних компонентів та хімічних реактивів марок «х», «хч» з наступним варінням у шамотних тиглях у лабораторній електричній печі з карбід-кремнієвими нагрівачами. Варіння проводили за режимом 900—1330 °С упродовж 70 хв. Готовність емалі визначали пробою на нитку, яка не повинна була мати непроварених часток. Після варіння проводили грануляцію у холодній воді та сушіння фрити за температур 120—180 °С, з наступним її подрібненням до повного проходження порошку крізь сито 008. Тугоплавкі наповнювачі композиційних покриттів подрібнювали до тонини, що відповідала проходженню також крізь сито 008.

Одержані компоненти змішували в лабораторних фарфорових ступках, потім готували шлікери. З цих шлікерів наносили покриття обливом на зразки зі сталі марки 08кп. З метою видалення забруднень та іржі сталеві пластинки, на які наносилося покриття, попередньо очищували з використанням хімічного знежирення за допомогою розчину кальцинованої соди з концентрацією 25 г/л. Покриття піддавали сушінню за температури 120 °С з подальшим випалом бісквітного шару в лабораторній муфельній електричній печі за температури 840 °С.

Було досліджено плавкісні характеристики скломатриці: плавкість та крайовий кут змочування, а також проведено визначення експлуатаційних властивостей покриттів на її основі

та композицій скломатриця — наповнювач: хімічної стійкості, вільної поверхневої енергії, здатності до легкої очистки.

Хімічну стійкість покриттів визначали за методикою ДСТУ EN 14483-1:2007, яка передбачає витримку у 10 %-му розчині лимонної кислоти протягом 15 хв і оцінку стану поверхні за надовою в цьому стандарті класифікацією.

Для визначення вільної поверхневої енергії було застосовано метод Оуенса—Вендта—Кабле, який базується на визначенні крайового кута змочування тестовими рідинами поверхні склоемалевого покриття. Однією з рідин обирали таку, що характеризувалася домінантним полярним (недисперсійним) компонентом вільної поверхневої енергії, а у якості іншої — рідину з превалюючим дисперсійним компонентом.

Для проведення випробування на здатність до легкої очистки використовували ЕТС-тест: нанесення в трьох точках 10 %-го розчину холодної лимонної кислоти, витримка впродовж 15 хв та видалення з емалевого покриття; дві точки вкривали достатньою кількістю порошку нітрату літію, зразок розміщували у печі з температурою 320 °С на 15 хв. Після охолодження до кімнатної температури та видалення водою його залишку проводилася візуальна оцінка легкості очищення. Потім одну з двох точок повністю вкривали достатньою кількістю 20 %-го розчину бульйону, пластинку знов ставили у піч з температурою 320 °С на 15 хв і після охолодження до кімнатної температури залишок очищували з використанням губки і розчину побутового детергенту. Оцінку легкості очищення проводили за критеріями, що наведені в ДСТУ EN 14483-1:2007.

## Результати та їх обговорення

За результатами визначень плавкісних властивостей лужноборосилікатної скломатриці-основи марки KSM, склад якої був розрахований шляхом розв'язання системи рівнянь, що складена з адитивних формул розрахунку фізико-хімічних властивостей та додаткових умов [8], встановлено, що вона має широкий інтервал плавкості  $\Delta t = 140^\circ\text{C}$ , при цьому температура початку розм'якшення  $t_{\text{п}} = 700^\circ\text{C}$ , кінця розм'якшення —  $t_{\text{к}} = 840^\circ\text{C}$ . Тобто дана фрита є відносно тугоплавкою. Визначення температурної залежності крайового кута ( $\theta$ ) показало, що її розплав змочує сталеву підкладку починаючи з  $820^\circ\text{C}$ , при цьому навіть при  $900^\circ\text{C}$  значення  $\theta$  перевищували 70 град. Це може бути результатом протікання процесів кристалізації, особливо

в умовах тривалого терміну визначення, який складав 120 хв, що підтверджено даними ДТА та РФА (рис. 1).

Випробування за комплексом властивостей фрити KSM згідно з вищенаведеними вимогами до легкоочисних склоемалевих покриттів показано в табл. 2.

Таблиця 2

Результати випробування скломатриці KSM

Властивість	Значення
Хімічна стійкість	АА
Вільна поверхнева енергія	59,945 мДж/м <sup>2</sup>
Здатність до легкої очистки	Наявність поодиноких залишків контрольних речовин

Розроблена склоемаль марки KSM повністю задовольняє вимоги до ЕТС-покриттів за хімічною стійкістю, але значення її поверхневої енергії та результати ЕТС-тесту свідчать про необхідність коригування її складу. Це обумовило розробку композицій на основі фрити KSM — тугоплавкий наповнювач, в якості яких використовували оксиди кремнію, цирконію, алюмінію у кількостях 5, 10 і 15 мас. ч. зверх 100 мас. ч. фрити, з відповідним маркуванням (табл. 3). Їх вибір обу-

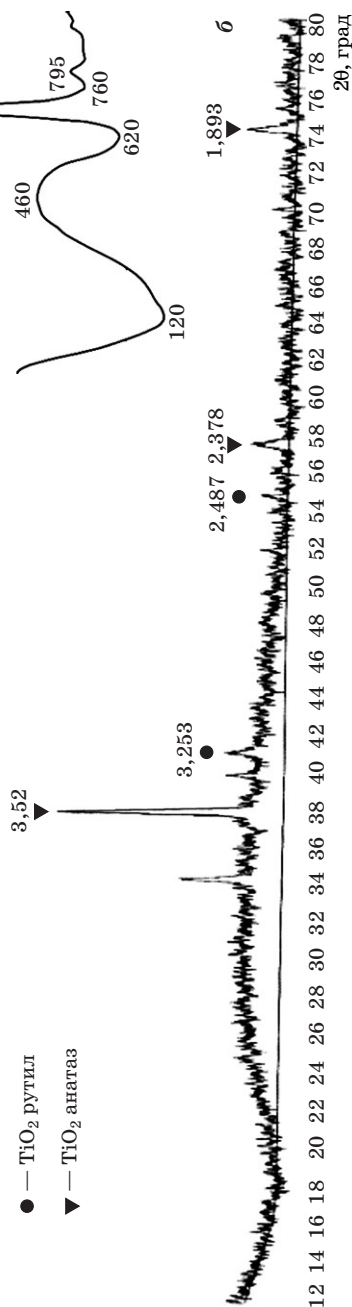


Рис. 1. Крива ДТА скломатриці KSM (а) і дифрактограма випаленого покриття (б)

мовлено здатністю цих сполук до підвищення хімічної стійкості та зменшення значення вільної поверхневої енергії покриттів, а також позитивним впливом на їх твердість, що є важливим для такого типу покриття.

За результатами випробувань одержаних композиційних покриттів (табл. 3) видно, що вони характеризуються найвищими значеннями хімічної стійкості. За показниками вільної поверхневої енергії покриття з добавками  $Al_2O_3$  і  $ZrO_2$  мають необхідні значення на відміну від покриттів з  $SiO_2$ .

Таблиця 3

Результати випробувань композиційних покриттів

Фрита KSM	Склад композиції, мас. ч.			Маркування	Хімічна стійкість, клас	Вільна поверхнева енергія, мДж/м <sup>2</sup>	ЕТС-тест
	$Al_2O_3$	$ZrO_2$	$SiO_2$				
100	5	—	—	KSM-5A	AA	55,992	—
100	10	—	—	KSM-10A	AA	52,173	—
100	15	—	—	KSM-15A	AA	47,802	—
100	—	5	—	KSM-5Z	AA	61,286	—
100	—	10	—	KSM-10Z	AA	53,022	+
100	—	15	—	KSM-15Z	AA	57,789	—
100	—	—	5	KSM-5S	AA	64,008	—
100	—	—	10	KSM-10S	AA	62,355	—
100	—	—	15	KSM-15S	AA	61,089	—

Вирішальним при розробці кінцевого складу склокерамічного композиційного покриття KSM стало визначення здатності до легкого очищення за ЕТС-тестом. Введення 5 мас. ч.  $Al_2O_3$  обумовило покращення цієї здатності при застосуванні всіх видів тестувальних речовин, подальше збільшення його вмісту в композиції призводило до значного погіршення легкості очищення покриттів.

Добавки кварцового піску не покращили цієї головної експлуатаційної властивості покриттів у середовищі всіх контрольних рідин.

При збільшенні вмісту  $ZrO_2$  до 10 і 15 мас. ч. мали місце суттєві покращення якості очищення покриттів. Тому за комплексом проведених випробувань експлуатаційних властивостей було обрано кращу композицію — KSM-10Z. Одержане покриття характеризується рівномірністю, гладкістю поверхні

і наступними значеннями показників: температура випалу — 840 °С, хімічна стійкість — клас АА, вільна поверхнева енергія — 53,454 мДж/м<sup>2</sup>, відмінна здатність до легкої очистки.

## Висновки

Вивчення плавкісних характеристик розробленої з використанням методу проектування складів лужноборосилікатної скло-матриці дозволило визначити температурний режим її випалу, а дані диференціально-термічного та рентгенофазового аналізів — процеси формування та фазовий склад покриття на її основі. За результатами випробувань комплексу властивостей відповідно до сформульованих вимог було показано перспективність використання лужноборосилікатної фрити марки KSM за умови додавання до неї наповнювачів, які суттєво поліпшують необхідні характеристики. Порівняння значень хімічної стійкості, вільної поверхневої енергії та легкості очищення покриттів KSM з добавками Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> дали змогу встановити кращий склад композиції з діоксидом цирконію — KSM-10Z.

## Бібліографічний список

1. Пат. 3243321 США, IPC6 A21 D8/08; B05 D7/16. Method of Teflon coating of metals / Rowand R. P. ; первоначальный патентообладатель Atlas Copco Ab ; заявл. 02.11.1962 ; опубл. 29.03.1966, публ. № US3243321 A. — 2 с.
2. Фторопласт-4. Технические условия: ГОСТ 10007—80. — [Введен 1981-07-01]. — М. : Стандартинформ, 2005. — 15 с. — (Межгосударственный стандарт).
3. Schlegel C. Glassy Surface Functionalisation by Nano-modified «Sol-Gel» Technology / C. Schlegel // Technical Papers of 21st International Enamellers Congress. — Shanghai, 2008. — P. 41—52.
4. Release™ / [Aronica A., Baldwin C., Devine B., Rose G.] // Proc. of 20th Intern. Enamellers Congr. — Istanbul, 2005. — P. 183—192.
5. Алексеев С. Обзор рынка: газовые плиты [Электронный ресурс] / Сергей Алексеев. — Режим доступа: <http://www.4p.ru/main/research/13962/>.
6. Пат. 6511931 США, МПК7 C03C 8/22, C03C 3/21, C03C 8/08, C03C 27/00, C03C 4/20. Easy-To-Clean Matte Acid Resistant Ground Coat. / С. А. Baldwin ; первоначальный патентообладатель Ferro Corporation. — № US09/906, 177 ; заявл. 16.07.2001 ; опубл. 28.01.2003. — 7 с.
7. Пат. 7005396 США, МПК C03C 8/08, C03C 8/22, C03C 3/17, C03C 3/19. Enamel Composition. / S. Espargillière, A. Schanné, F. Roques ; первоначальный патентообладатель Ferro France S. A. R. L. — № US10/311,182 ; заявл. 25.06.2001 ; опубл. 28.02.2006. — 7 с.
8. Голуев В. И. Проектирование составов эмалей с заданным комплексом свойств / В. И. Голуев // Информационный вестник УАЭ. — 2008. — № 2. — С. 20—35.

*Рецензент к. т. н. Казначеева Н. М.*