

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

**КУРЯКІН МИКОЛА ОЛЕКСАНДРОВИЧ**



УДК 666.293

**ЛЕГКО- ТА САМООЧИСНІ КАЛЬЦІЙБОРОСИЛІКАТНІ  
СКЛОКОМПОЗИЦІЙНІ ПОКРИТТЯ  
ДЛЯ ПОБУТОВОГО НАГРІВАЛЬНОГО ОБЛАДНАННЯ**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків–2013

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Брагіна Людмила Лазарівна,**  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”,  
професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла  
та емалей

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, доцент  
**Носенко Олександр Васильович,**  
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний  
університет», м. Дніпропетровськ,  
професор кафедри хімічної технології кераміки та скла

кандидат технічних наук, доцент  
**Карасик Тетяна Леонідівна,**  
Національна металургійна академія України,  
м. Дніпропетровськ,  
доцент кафедри технології кераміки і вогнетривів,  
старший науковий співробітник зі спеціальності техно-  
логія тугоплавких неметалічних матеріалів

Захист відбудеться 27 червня 2013 р. о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Значний об'єм побутової нагрівальної техніки, зокрема електричних та газових плит, виробляється в Україні та світі з використанням антикорозійних захисно-декоративних покриттів, серед яких найбільш універсальними та поширеними є склоемалеві покриття завдяки комплексу фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей.

Підвищення екологічних вимог до матеріалів, які застосовуються в житлових приміщеннях, а також прагнення до покращення умов обслуговування кухонного обладнання обумовили доцільність розробок склоемалей для отримання покриттів із здатністю до легкого очищення або самоочищення харчових забруднень з їх поверхні.

Створення основ технології одержання універсальних склоемалей для отримання легко- та самоочисних покриттів з подальшим їх впровадженням дозволить суттєво підвищити конкурентоспроможність вітчизняної продукції побутового призначення, великомасштабне виробництво якої здійснюють провідні українські підприємства цієї галузі, та суттєво знизити імпортозалежність у відповідному споживчому секторі.

У зв'язку з цим розробка складів, технології одержання і застосування легко- та самоочисних покриттів на базі вітчизняної сировини є актуальним науково-технічним завданням, на вирішення якого спрямована дана дисертаційна робота.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «Харківський політехнічний інститут». Здобувач як виконавець проводив дослідження в рамках завдань прикладної держбюджетної НДР МОН України «Розробка експериментальних складів тонкодисперсних силікатних сухих композицій для шлікерного емалювання сталевих виробів» (Д.Р. № 0111U002279) і у відповідності з госпдоговірною темою № 51131 «Відпрацювання технологічних параметрів одержання склоемалевих покриттів на деталях плит за технологією PUESTA» (ПАТ «Грета», м. Дружківка).

**Мета і задачі дослідження.** Мета роботи – розробка хімічно та термічно стійких легкоочисних та самоочисних каталітичних кальційборосилікатних склопокриттів для захисту сталевих деталей побутового нагрівального обладнання. Для досягнення поставленої мети сформульовані наступні задачі:

- розробити умови одержання каталітичних самоочисних покриттів і визначити тип каталізаторів, які забезпечать максимальну здатність склопокриттів до самоочищення;
- розробити основи одержання склопокриттів, здатних до легкого очищення від пригорілих харчових забруднень та технологічних в умовах вітчизняного виробництва побутового нагрівального обладнання;
- обрати вихідні склоутворюючі системи та розробити поліфункціональну склокомпозицію для отримання як легкоочисних, так і самоочисних каталітичних покриттів, встановити механізм процесів формування покриттів, які забезпечують функції їх легкого очищення або самоочищення;

- визначити закономірності каталітичного самоочищення склопокриттів;
- розробити технологію одержання легкоочисних та каталітичних покриттів і провести їх дослідно-промислові випробування з наступною рекомендацією для подальшого впровадження в промислових умовах при виробництві побутових газових та електричних плит.

*Об'єкт дослідження:* процеси одержання легкоочисних та самоочисних склопокриттів на маловуглецевих сталях.

*Предмет дослідження:* закономірності формування, фізико-хімічні властивості та технологічні параметри отримання легкоочисних і самоочисних склакомпозиційних покриттів для захисту побутового нагрівального обладнання.

**Методи дослідження.** При виконанні роботи використані сучасні фізико-хімічні методи. Фазовий склад склоемалей та розроблених покриттів визначали за допомогою рентгенофазового методу аналізу (РФА) на дифрактометрі рентгенівському ДРОН-3М. Для дослідження кристалізаційної здатності фрит та процесів, що відбуваються при випалі покриттів, використано методи градієнтно-термічного та диференціально-термічного аналізу (ДТА) на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей. Визначення фізико-хімічних властивостей фрит та експлуатаційних характеристик склопокриттів, включаючи здатність до легкого очищення і самоочищення, проводили з використанням стандартних і спеціальних методик – методу П. Денні, стандарту ДСТУ ISO 8291:2005, тесту «Plum jam» (видалення пригорілих харчових продуктів). Обробка експериментальних даних та оптимізація складу склоемалевого покриття здійснені з залученням методів математичного планування експерименту та програмних пакетів Mathcad і Statistica. Розрахунки фізико-хімічних властивостей та термодинамічних параметрів проведено на ПЕОМ за допомогою програм здобувача.

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає в тому, що здобувачем вперше:

- теоретично обґрунтовано і експериментально доведено можливість отримання легко- або самоочисних хімічно та термічно стійких склопокриттів на основі єдиної композиції з двох кальційборосилікатних фрит: скломатриці та фрити-наповнювача в системах  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  та  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ;
- виявлено переважний вплив дисперсійної складової вільної поверхневої енергії кальцієвоборосилікатних склакомпозиційних легкоочисних покриттів на адгезію та міцність зчеплення пригорілих сумішей органічних речовин з ними, причому сумарне значення вільної поверхневої енергії для таких покриттів не повинно перевищувати  $55 \text{ мДж/м}^2$ ;
- встановлено механізм формування легко- і самоочисних склопокриттів на основі єдиної композиції, який полягає в утворенні в ній в процесі короткочасного випалу хімічно стійких тугоплавких кристалічних сполук, що зміцнюють структуру легкоочисного покриття (мікротвердість до  $6,87 \text{ ГПа}$ ) або забезпечують здатність до розкладання органічних сполук самоочисного покриття.
- обґрунтовано та експериментально підтверджено запропоновані основи технології одержання каталітичних самоочисних склакомпозиційних покриттів зі

здатністю до самоочищення більше 60 % при температурі 250 °С, яка забезпечується високою відкритою поруватістю (18 – 22 %), що є більш визначальною у порівнянні з поверхневою шорсткістю покриттів, та наявністю в них кристалічних фаз: воластоніту та псевдоволастоніту як каталізаторів розкладання та манган (IV) оксиду як каталізатору окиснення органічних компонентів забруднень.

**Практичне значення отриманих результатів** для галузі емалювання металів полягає у створенні технології одержання на деталях з маловуглецевої сталі нагрівального обладнання або самоочисних склопокриттів при температурі випалу 700 °С (патент України на винахід «Самоочисне каталітичне покриття» № 93961), або легкоочисних склокомпозиційних покриттів при температурі випалу 840 °С.

Відпрацьовані технологічні параметри емалювання сталевих духових шаф побутових плит із застосуванням розроблених покриттів, які мають промислову доцільність.

Розроблено проект технологічної інструкції виготовлення склофрит для одержання легко- і самоочисних покриттів деталей духових шаф побутових плит з маловуглецевої сталі. На основі позитивних результатів проведених на ПАТ «Норд» (м. Донецьк) та ПАТ «Грета» (м. Дружківка) дослідно-промислових випробувань розроблених покриттів видано рекомендації щодо подальшого їх впровадження у виробництво сталевих деталей побутових плит. Очікуваний економічний ефект при використанні легкоочисного покриття становить у порівнянні з відомими закордонними складами покриттів аналогічного призначення 3867,5 грн / т, а самоочисного каталітичного – 6713,7 грн / т завдяки хімічному складу розробленої композиції та використанню недефіцитних вітчизняних сировинних матеріалів.

Результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальному процесі кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ» в курсах «Хімічна технологія емалей та захисних покриттів», «Сучасні процеси, технології, методи досліджень та прилади», «Спеціальні склоемалеві та склокомпозиційні покриття».

**Особистий внесок здобувача.** Усі положення і результати дисертації, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. Серед них: систематизація даних щодо технології одержання спеціальних покриттів на деталях побутової техніки, визначення комплексу технологічних та експлуатаційних властивостей дослідних емалевих фрит; встановлення особливостей формування композиційних покриттів із каталітичним компонентом, розробка критеріїв синтезу компонентів легкоочисного покриття, підготовка та участь у проведенні дослідно-промислових випробувань. Внесок співавторів сумісних публікацій полягав в участі у постановці завдань дисертаційної роботи і обговоренні результатів лабораторних та виробничих експериментів, а також підготовці результатів досліджень до публікування.

**Апробація результатів дисертації.** Загальні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: IV Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення»

(м. Донецьк, 2010 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких і силікатних матеріалів» (м. Харків, 2010 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій» (м. Харків, 2010 р.), II Міжнародній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Сучасні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» (м. Харків, 2011 р.), V Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2011 р.), V Балтійській конференції з силікатних матеріалів «Baltsilica 2011» (м. Ріга, 2011 р.), IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2012 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості» (м. Харків, 2012 р.), XXII Міжнародному конгресі емальєрів (м. Кельн, Німеччина, 2012 р.), VII Міжнародній науково-технічній конференції Української асоціації емальювальників «Актуальні проблеми емальювальної галузі та шляхи їх вирішення» (м. Новомосковськ, 2012 р.).

**Публікації.** Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковано у 16 наукових працях, серед них 5 статей у фахових наукових виданнях України, 1 стаття в міжнародному Internet-виданні, 9 – у матеріалах наукових конференцій та 1 патент України на винахід.

**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 169 сторінок; з них 65 рисунків по тексту; 12 рисунків на 12 окремих сторінках; 46 таблиць по тексту; 5 таблиць на 5 сторінках; списку використаних джерел з 145 найменувань на 16 сторінках, 8 додатків на 20 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету дослідження, визначено шляхи її досягнення, об'єкт, предмет і методи дослідження, викладено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

**Перший розділ** присвячено аналізу науково-технічної й патентної літератури з питань класифікації матеріалів, які застосовуються при виробництві побутової нагрівальної техніки. Розглянуто основні характеристики цих матеріалів, вказано їх переваги і недоліки. Показана перспективність застосування емальованої маловуглецевої сталі для виробництва нагрівальної побутової техніки, а також перспективність використання склоемалевих покриттів із спеціальними властивостями. Проаналізовано механізми, за якими досягається легке очищення та самоочищення таких покриттів у випадку контакту їх з харчовими забрудненнями при підвищених температурах. Наведено склади основних відомих легкоочисних, піролітичних і каталітичних емалей і склоемалевих покриттів на їх основі, вказані основні експлуатаційні й технологічні властивості

таких покриттів.

У **другому розділі** обґрунтовано вибір напрямку і методики досліджень властивостей легкоочисних склоемалевих покриттів. Відзначено, що композиція для отримання легко- та самоочисних склопокриттів повинна забезпечувати наступні їх характеристики: знижену поверхневу енергію, яка забезпечить низьку адгезію харчових забруднень до поверхні склопокриття, високу хімічну стійкість та термостійкість, а також здатність до каталітичного розкладання вказаних забруднень. Властивості таких покриттів забезпечуватимуть як скломатриця, так і кристалічна фаза, призначення якої головним чином полягатиме у наданні покриттю здатності до каталітичного руйнування органічних забруднень, а також твердості та значної хімічної стійкості покриття.

Фазовий склад та структуру покриттів після випалу визначали з використанням РФА на дифрактометрі рентгенівському ДРОН-3М. Вивчення процесів, які мають місце при випалі експериментальних фрит та композицій, здійснювали за допомогою ДТА на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей. Плавкісні характеристики визначали на приладі конструкції ЮРГТУ (НПИ) та за методом К.П. Азарова. Хімічну стійкість визначали за ДСТУ EN 14483-1:2007 дією 10 %-го розчину лимонної кислоти на покриття. Здатність до самоочищення покриттів здійснювали визначенням втрати маси рослинної олії при нагріві 20 – 250 °С (метод П. Денні) та за стандартом ДСТУ ISO 8291:2005, легкість очищення – за тестом «Plum jam» (видалення пригорілих харчових продуктів), шорсткість покриттів, зокрема середнє арифметичне абсолютних значень відхилень профілю в межах базової довжини  $R_a$  та суму середніх абсолютних значень висот п'яти найбільших виступів профілю та глибин п'яти найбільших впадин профілю в межах базової лінії  $R_z$ , – на профілометрі-профілографі Surtronic 3+ за стандартом ГОСТ 19300-86. Визначення водопоглинання та відкритої поруватості каталітичних склопокриттів проводили за методом насичення рідиною й наступним гідростатичним зважуванням згідно з ГОСТ 2409 – 95 (ISO 5017 – 88).

Розрахунки в'язкості стекел здійснювали за моделлю Флуджела як найбільш адекватною в широкому інтервалі температур та складів, що було встановлено шляхом порівняння відомих методів. Вільну поверхневу енергію покриття визначали за методом Оуенса-Вендта-Кабле.

У **третьому розділі** наведено експериментальні дослідження, присвячені розробці основ технології одержання самоочисних покриттів та визначенню найбільш ефективних типів каталізаторів.

У зв'язку з розробкою композиції-основи самоочисних покриттів із здатністю до каталітичного розкладання харчових забруднень сформульовано комплекс критеріїв-вимог до склакомпонентів композиційного самоочисного покриття, з урахуванням якого та на базі аналізу складів і властивостей відомих силікатних емалей для нагрівальної побутової техніки обрана легкоплавка покритва лужноборосилікатна склоемаль як скломатриця таких покриттів.

Зроблено припущення, що однією з умов щодо створення ефективних самоочисних покриттів має бути використання комплексного каталітичного компоненту композицій, який містить два типи каталізаторів: розкладання та окис-

нення органічних сполук – складових харчових забруднень. Як каталізатор окиснення застосували манган (IV) оксид, а як каталізатори розкладання жирів – цеоліт NaA та воластоніт.

На основі обраних фрити – скломатриці та каталізаторів окиснення і розкладання створено 14 композицій із вмістом, мас.ч.: фрита 100, каталізатори 5 – 40. З них виготовляли шлікери, що містили додатково, мас.ч.: Часів-Ярську глину Ч0 5,0; натрій нітрит 0,5; матуючий агент – технічний глинозем Г0 5,0; вода 50, – які наносили на випалений шар лугоалюмоборосилікатного ґрунтового склоемалевого покриття, піддавали сушінню при температурі 120 °С з наступним випалом при температурах 660, 700 і 740 °С, які було обрано з урахуванням значень плавкісних характеристик фрити.

Встановлено, що найвищим ступенем самоочищення за методом П. Денні характеризуються 3 покриття з 14 досліджених, випалених при температурі 660 °С, яка відповідає середині інтервалу плавкості обраної скломатриці, з комплексними каталітичними наповнювачами MW40/5 та MW23/23, що містять воластоніт, та MZ23/23, що містить цеоліт NaA, – табл. 1.

Таблиця 1

### Склад обраних експериментальних композицій

Марка наповнювача	Вміст компонентів, мас. ч.			
	Фрита	MnO <sub>2</sub>	Воластоніт	Цеоліт NaA
MW40/5	100,0	40	5,0	–
MW23/23	100,0	22,5	22,5	–
MZ23/23	100,0	22,5	–	22,5

Для вказаних покриттів визначали водопоглинання, відкриту поруватість, а також ступінь самоочищення від харчових забруднень за ДСТУ ISO 8291:2005.

Зростання відкритої поруватості покриттів буде сприяти збільшенню площі контакту з забрудненнями та їх поглинанню. Встановлено, що незалежно від складу комплексного каталізатору з підвищенням температури випалу в інтервалі 660 – 740 °С відбувається суттєве зменшення водопоглинання і поруватості (рис. 1) та збільшення шорсткості (табл. 2,

Таблиця 2

### Характеристика стану поверхні каталітичних покриттів

Марка наповнювача	Температура випалу покриття, °С	R <sub>a</sub> , мкм	R <sub>z</sub> , мкм
MW40/5	660	7,87	43,33
	700	8,33	46,33
	740	17,6	79,00
MW23/23	660	6,13	38,33
	700	8,7	44,5
	740	13,8	56,00
MZ23/23	660	5,8	31,33
	700	6,6	38,33
	740	8,4	48,33

рис. 2) експериментальних покриттів за рахунок зростання під час випалу у покриттях кількості рідкої фази – склорозплаву та зі зменшенням його в'язкості.



Це супроводжувалось ущільненням покриттів в результаті спікання. При збільшенні ступеня оплавлення емалі, яке відбувається із підвищенням температури випалу, тверді частки комплексного каталітичного наповнювача створюють все більш значні нерівномірності поверхні та мікротріщини, що і підвищує наведені показники шорсткості. Проте при цьому не досягається значна поруватість і відповідно здатність до самоочищення каталітичних покриттів. Тому для одержання ефективних самоочисних покриттів з експериментальних композицій доцільно проводити їх випал при температурі 660 °С.

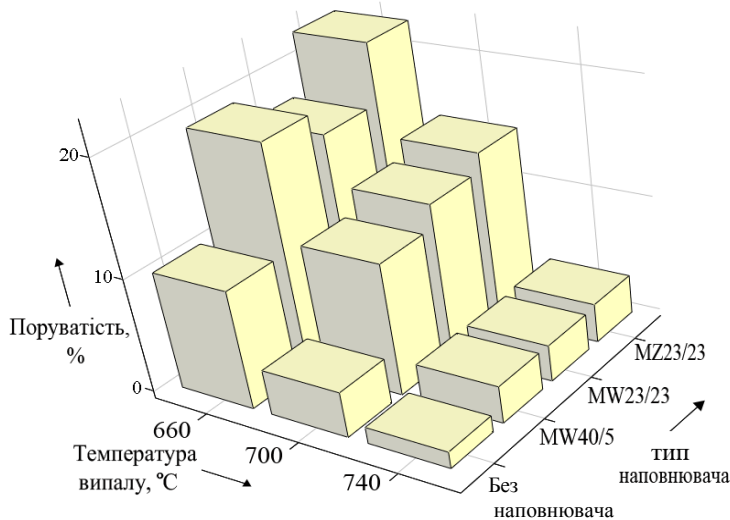


Рис. 1. Поруватість самоочисних покриттів

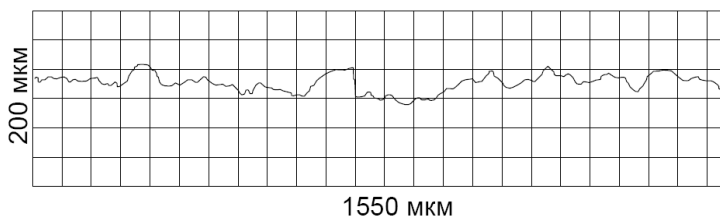


Рис. 2. Профілограма покриття марки MW23/23-660

Здатність до самоочищення вказаних каталітичних покриттів складала 14 циклів для покриття з наповнювачем MW40/5, 16 – з наповнювачем MZ23/23 та 18 – для покриття, що містить наповнювач MW23/23. Таким чином, властості у порівнянні з цеолітом NaA при однаковому вмісті забезпечує кращу здатність до самоочищення склакомпозиційних покриттів. Слід підкреслити, що за здатністю до самоочищення всі покриття наведених складів випереджають відомі каталітичні емалеві покриття, отримані як за шлікерною (8 циклів самоочищення), так і за порошковою електростатичною (12 циклів самоочищення) технологіями нанесення. Ймовірною причиною переваг експериментальних самоочисних покриттів перед відомими є те, що останні міс-

тять лише каталізатор окиснення, тоді як в експериментальних складах використано комплексний каталізатор.

Незважаючи на те, що при випалі покриттів, які вміщують цеоліт NaA, незалежно від температури їх поруватість перевищувала на 2 – 4,5 % значення цієї властивості покриттів з воластонітом, здатність до самоочищення цеолітвміщуючих покриттів була меншою. Як свідчать результати ДТА і РФА експериментальних каталітичних покриттів, це обумовлено руйнуванням структури даного каталізатору розкладання внаслідок його інтенсивної дегідратації. Також встановлено, що окрім манган (IV) оксиду в покриттях присутні  $Mn_2O_3$  та брауніт –  $Mn^{II}Mn^{III}_6(SiO_4)O_8$ , причому з підвищенням температури випалу концентрація брауніту в покриттях підвищується, а їх здатність до самоочищення зме-

ншується. Це дозволяє зробити припущення, що брауніт негативно впливає на вказану властивість.

Таким чином, виявлена необхідність використання в складі комплексного каталізатору воластоніту як сполуки, що забезпечує розкладання жирів, разом з манган (IV) оксидом – каталізатором окиснення.

У **четвертому розділі** наведено результати експериментальних досліджень щодо визначення умов одержання легкоочисних склопокриттів.

Для розробки вказаних умов важливим з'явилося виявлення типу склоемалей або склакомпозицій, перспективних для отримання легкоочисних покриттів з необхідними експлуатаційними характеристиками та встановлення значень їх фізико-хімічних властивостей, які забезпечать необхідні технологічні параметри одержання означених покриттів.

Виконані пошукові дослідження дозволяють обрати наступні типи легкоочисних емалей та композицій: безґрунтові поліфритні (БП) на основі алюмофосфатної, цирконієвосилікофосфатної та силікатних фрит; покривні однофритні – силікоалюмофосфатні (САФ), молібденвміщуючі (М) та церійвміщуюча (Ц); покривні двофритні (ДП) на основі алюмофосфатної та силікатної фрит.

Обрані склофрити одержані варінням за режимами згідно з температурними залежностями їх динамічної в'язкості.

Отримані значення плавкісних і фізико-хімічних властивостей експериментальних емалей та композицій: поверхневого натягу та змочувальної здатності розплавів, температурного коефіцієнту лінійного розширення, температурного інтервалу плавкості, – наведені в табл. 2, яка також містить встановлені значення температури випалу покриттів.

Таблиця 2

### Фізико-хімічні властивості дослідних фрит та композицій

Марка фрити або композиції	ТКЛР $\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$	Показники плавкості, °C			Поверхневий натяг при 900 °C, мН/м	Змочувальна здатність $t_{0=20^\circ}, ^\circ C$	Температура випалу, °C
		$t_{\text{п}}$	$t_{\text{к}}$	$\Delta t$			
БП	80,95	490	720	230	275,82	805	840
САФ	100,52	730	970	240	303,88	>1010	900
ДП	114,6	560	870	310	294,92	1000	840
Ц	96,49	850	950	100	246,25	1010	950
М	79,43	430	805	375	242,28	890	850

Встановлення за методикою Plum Jam-тестом легкості очищення експериментальних покриттів як їх визначальної властивості показало, що окрім САФ всі покриття характеризуються високими значеннями цього показника (не нижче 7 балів). За хімічною стійкістю та термостійкістю всі дослідні покриття відповідали вимогам міжнародних стандартів – табл. 3.

Вивчення процесів, що протікають при нагріві дослідних емалей та композицій, з використанням ДТА показало, що при температурах 500 – 780 °C в них має місце кристалізація. Результати РФА відповідних покриттів після випалу при температурах, встановлених попередніми дослідженнями, свідчать про

наявність в них переважно тугоплавких хімічно стійких сполук, зокрема таких як рутил, баделеїт, кварц,  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaMoO}_4$  та ін.

Таблиця 3

### Експлуатаційні характеристики дослідних емалевих покриттів

Марка покриття	Легкість очищення, від пригорілих харчових продуктів, $Q_{\text{ЕС}}$ , бали			Хімічна стійкість за ДСТУ EN 14483-1:2007	Термостійкість за ГОСТ Р 50696 – 2006
	Сливовий джем	Оливкова олія	Сума (з 10 балів)		
БП	4	4	8	АА	+
САФ	3	3	6	АА	+
ДП	3	5	8	А+	+
Ц	4	4	8	АА	+
М	3	4	7	АА	+

Значення загальної вільної поверхневої енергії  $\gamma_s$  усіх дослідних покриттів (табл. 4) менші, ніж для традиційних емалевих покриттів ( $\gamma_s \approx 60$  мДж/м<sup>2</sup>), що обумовлює менший крайовий кут змочування полярними та неполярними рідинами та кращу здатність покриттів експериментальних складів до очищення.

Таблиця 4

### Вільна поверхнева енергія дослідних емалевих покриттів

Складові $\gamma$ та $R^2$	Значення $\gamma_s^P$ , $\gamma_s^D$ , $\gamma_s$ , мДж/м <sup>2</sup> та $R^2$				
	БП	ДП	САФ	Ц	М
полярна, $\gamma_s^P$	28,11	20,36	28,98	35,21	30,36
дисперсійна, $\gamma_s^D$	21,8	23,11	21,73	19,48	21,39
загальна, $\gamma_s$	49,90	43,47	50,71	54,70	51,75
$R^2$	0,8951	0,873	0,8628	0,8495	0,8858

Це підтверджено наведеними вище значеннями їх легкості очищення (табл. 2). Найнижчою вільною поверхневою енергією, яку визначали для дослідних покриттів за методом Оуенса – Вендта – Кабле (рис. 3), та, відповідно, найкращою здатністю до легкого очищення серед дослідних складів характеризувалося покривне двофритне покриття ДП:  $\gamma_s = 43,47$  мДж/м<sup>2</sup>,  $Q_{\text{ЕС}} = 8$  балів.

Аналіз результатів проведених досліджень дозволив сформулювати наступні умови створення легкоочисних склопокриттів:

- склад вихідних склоемалей та склокомпозицій повинен забезпечувати кристалізацію тугоплавких хімічно стійких сполук в умовах короткочасного випалу покриттів для забезпечення їх хімічної стійкості класу А+ – АА;
- значення фізико-хімічних властивостей зазначених скломатеріалів для формування високоякісних суцільних покриттів на маловуглецевих сталях повинні знаходитись у межах: інтервал плавкості  $\Delta t = 100 - 375$  °С, поверхневий натяг розплаву –  $240 - 295$  мН/м, ТКЛР  $\alpha_{20-500}$  °С =  $80 - 115$  К<sup>-1</sup>. Температура повного змочування розплавами субстрату не може бути застосована як визначальний

критерій, оскільки визначення цієї властивості у зв'язку тривалістю проведення супроводжується більш значною кристалізацією, ніж при випалі;

- значення вільної поверхневої енергії покриттів не повинні перевищувати  $55 \text{ мДж/м}^2$  для забезпечення легкості їх очищення не нижче 7 балів за Plum Jam-тестом;

- термічна стійкість – відповідно вимогам ГОСТ Р 50696-2006.

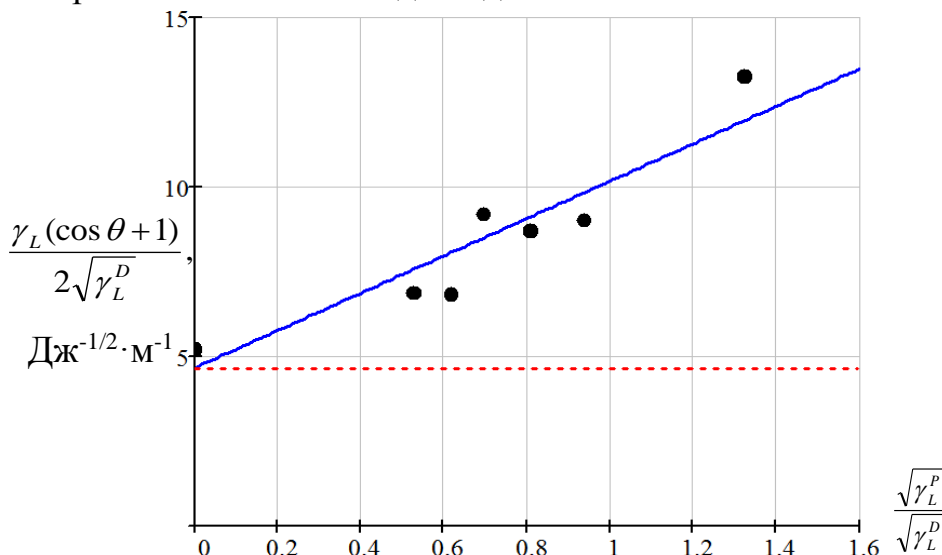


Рис. 3. Крива Оуенса – Вендта – Кабле дослідного покриття ДП

З дослідних складів розробленому комплексу умов відповідають типи безгрунтової поліфритної композиції БП та покривної двофритної композиції ДП на основі склоподібної та склокристалічної фрит. Перевагу віддано двофритній композиції ДП у зв'язку з меншою

кількістю складових. Але для широкомасштабного використання в Україні такої композиції потрібна розробка склокристалічної фрити, яка б не містила активного по відношенню до вогнетривкої футерівки вітчизняних фритоварних печей кислотного оксиду  $\text{P}_2\text{O}_5$  – обов'язково компоненту (вміст до 40 %) відомих закордонних аналогів, необхідного для протікання кристалізації.

У п'ятому розділі наведено результати досліджень щодо розробки кальційборосилікатної композиції для отримання як легкоочисного склопокриття, так і самоочисного каталітичного склопокриття з урахуванням розроблених умов отримання таких покриттів. Доцільність розробки єдиної композиції, що є одним з основних завдань даної роботи, обумовлена прагненням до спрощення та підвищення гнучкості технології виробництва побутової техніки.

Розроблена в роботі композиція для одержання самоочисних покриттів (розділ 3) не може бути використана для отримання легкоочисного покриття, оскільки хімічна стійкість її скломатриці недостатньо висока. Разом з цим встановлено, що для одержання самоочисних каталітичних покриттів необхідна композиція з фрити-скломатриці та кристалічного комплексного наповнювача, що містить воластоніт і  $\text{MnO}_2$ , а для одержання легкоочисного покриття – композиція з фрити-скломатриці та фрити-наповнювача, яка кристалізується при короткочасному випалі покриття з утворенням тугоплавких хімічно стійких сполу та не містить  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Це було враховано при створенні єдиної композиції для одержання обох типів покриттів, яка складається з двох силікатних фрит: відносно легкоплавкої скломатриці «С» в системі  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  із молярним

співвідношенням  $\text{SiO}_2:\text{CaO} = 41:28$ , і відносно тугоплавкої фрити-наповнювача

«В» в системі  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  із молярним співвідношенням  $\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 43:11$ , що буде кристалізуватися при короткочасному випалі покриття з обов'язковим утворенням воластоніту. В залежності від температури випалу і відповідної структури покриття – поруватої або гладкої – ця сполука забезпечуватиме каталітичне самоочищення або підвищені хімічну стійкість та термостійкість легкоочисного покриття. Хімічний склад склоподібного «С» і склокристалічного «В» компонентів композиції одержали з урахуванням вимог до фізико-хімічних властивостей фрит і покриттів, а також до їх експлуатаційних характеристик і складу кристалічної фази. Термодинамічну ймовірність кристалізації воластоніту в інтервалі температур покриття обґрунтовано розрахунковим методом і підтверджено побудовою проєкцій хімічного складу розробленої склокристалічної фрити-наповнювача на трикомпонентні підсистеми ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  та  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ ) обраної системи – рис. 4. Встановлено, що в перших двох підсистемах хімічний склад фрити-наповнювача знаходиться в області первинної кристалізації воластоніту, а в останній – в області первинної кристалізації  $\text{SiO}_2$ .

Встановлені значення температурного інтервалу в'язкості і поверхневого натягу розплавів, ТКЛР та плавкісних характеристик: інтервалу плавкості і крайового кута змочування поверхні сталі розплавом фрит «С» та «В», – дозволили зробити висновки про можливість використання композицій на їх основі для отримання склопокриттів.

Для визначення складу фаз, які кристалізуються в реальних умовах випалу покриттів, були досліджені новоутворення у фриті «В» при 500 – 900 °С. Градієнтно-термічним методом встановлено, що її кристалізація починається при 700 °С. Дані ДТА та РФА (рис. 5) свідчать, що до складу кристалічної фази, яка

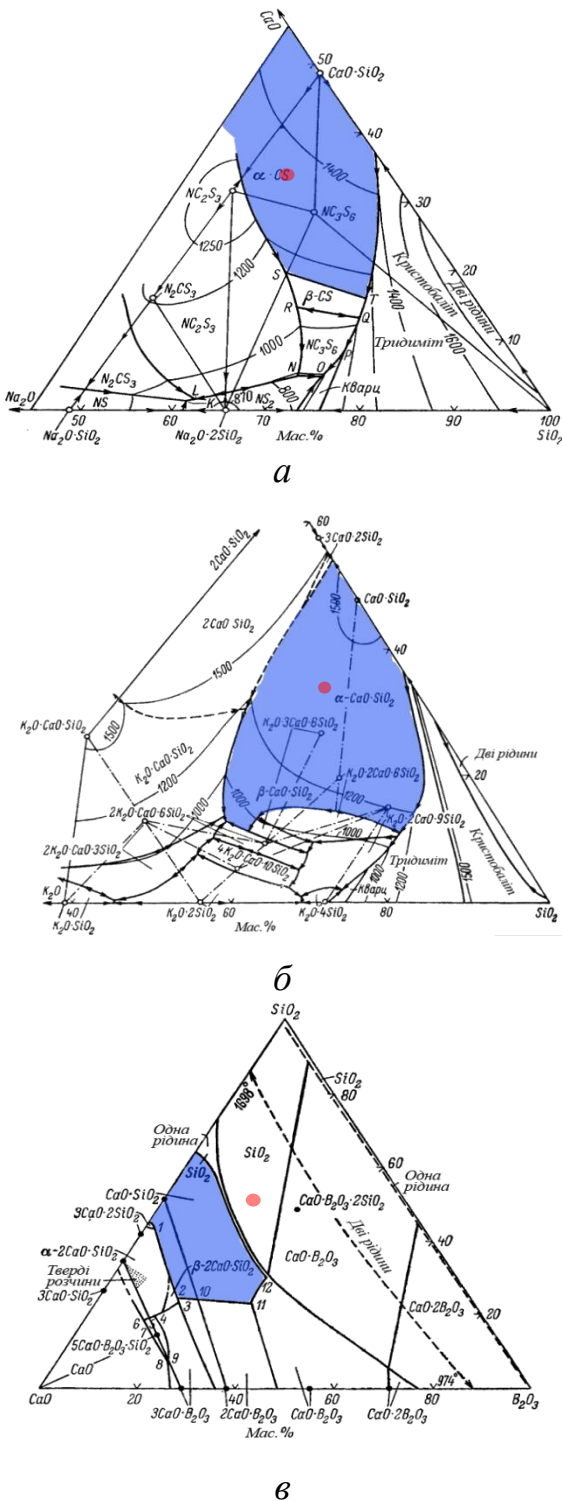


Рис. 4. Проєкції складу склокристалічного компоненту В на діаграми стану трикомпонентних систем: а –  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ ; б –  $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ ; в –  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$

були досліджені новоутворення у фриті «В» при 500 – 900 °С. Градієнтно-термічним методом встановлено, що її кристалізація починається при 700 °С. Дані ДТА та РФА (рис. 5) свідчать, що до складу кристалічної фази, яка

утворюється при її нагріві, входять воластоніт і псевдоволастоніт, вміст яких зростає з підвищенням температури; при цьому наявність переважно воластоніту має місце при температурах не вище 800 °С. За температуру випалу каталітичних покриттів на основі композицій з даною фритою було обрано 700 °С, коли окрім кристалізації силікатів кальцію – каталізаторів розкладання харчових забруднень – утворювалась порувата структура шару.

На основі фрит «В» та «С» були одержані 5 покриттів із маркуванням ВС $n$ , які характеризувались співвідношенням вказаних фрит В:С =  $q:(1 - q)$ , де  $q = 0, 25, 50, 75, 100$ ,  $n = q/25 + 1$ . Для отримання легкоочисних покриттів розроблені композиції були нанесені шлікерним способом, висушені при температурі 120 °С та випалені при температурі 840 °С.

Значення вільної поверхневої енергії розроблених двофритних покриттів склали 54,38 – 56,82 мДж/м<sup>2</sup>, що нижче, ніж для традиційних склоемалевих покриттів, і тому зумовили високий рівень легкості очищення  $Q_{EC}$  від харчових забруднень за методом «Plum Jam», причому найвищі значення  $Q_{EC}$  спостерігались для покриття ВС2: 10 балів з можливих 10. Покриття ВС $n$  із вмістом не нижче 50 мас. % скловидного компоненту «С» характеризуються суттєвою хімічною стійкістю: класи А+ та АА за стандартом ДСТУ EN 14483-1:2007. За комплексом фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей як найбільш перспективна для отримання легкоочисних та самоочисних покриттів обрана композиція ВС2 (табл. 5), оскільки вона відповідає всім вимогам до таких покриттів, зокрема під час випалу ній утворюється воластоніт. Збільшення кількості фрити «В» в композиції сприяє зростанню мікротвердості легкоочисних покриттів на її основі, що є передумовою підвищення їх стійкості до механічних ушкоджень. Це зменшує ймовірність утворення анкерних точок, які зумовлюють механічне зчеп-

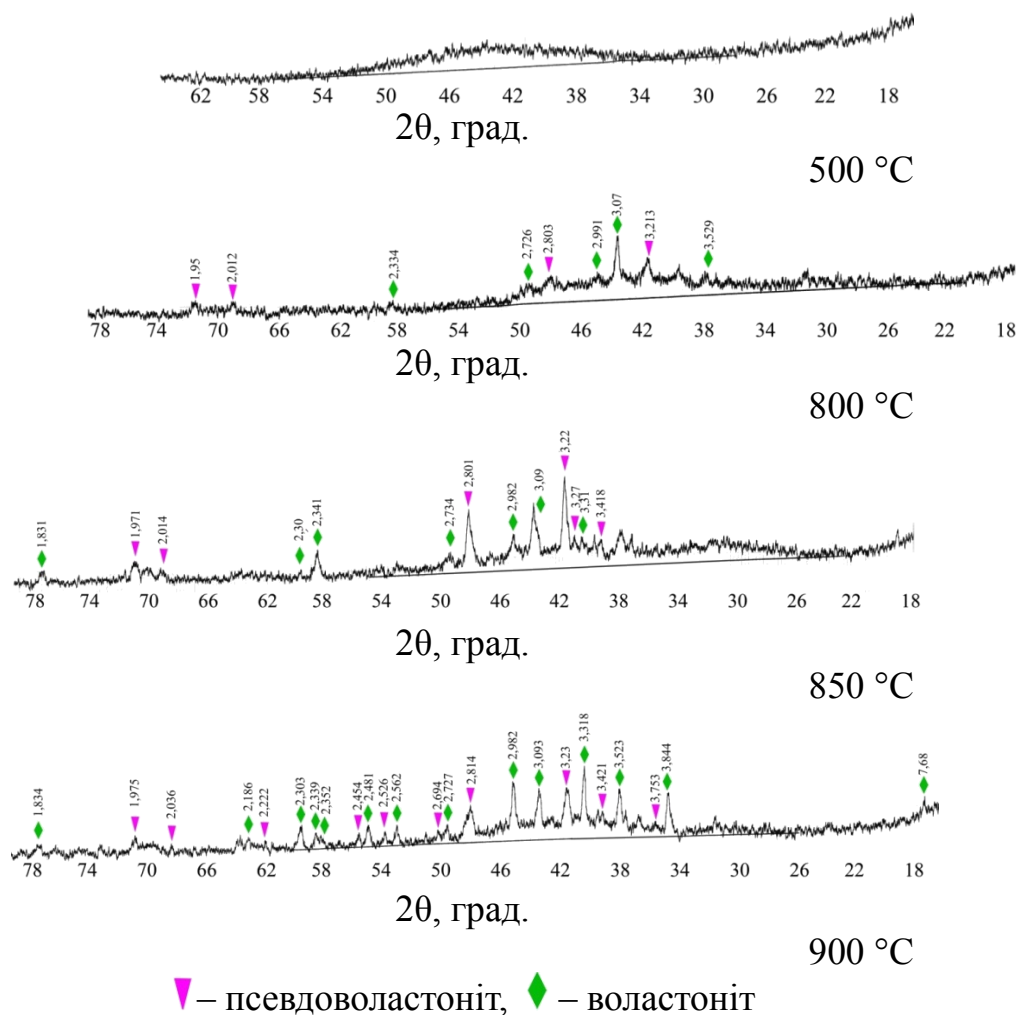


Рис. 5. Дифрактограми склокристалічної фрити з різною температурою випалу



лення харчових забруднень з покриттями під час експлуатації та забезпечує довгострокову здатність склокомпозиційних покриттів до легкого очищення.

Таблиця 5

### Характеристики дослідних емалевих покриттів

Марка покриття	Легкість очищення від пригорілих харчових продуктів $Q_{ЕС}$ , бали			Хімічна стійкість за ДСТУ EN 14483-1:2007, клас	Термостійкість за ГОСТ Р 50696 – 2006	Загальна вільна поверхнева енергія $\gamma_s$ , мДж/м <sup>2</sup>	Мікро - твердість, ГПа
	Сливовий джем	Оливкова олія	Сума (з 10 балів)				
BC1	5	4	9	AA	+	56,82	
BC2	5	5	10	AA	+	54,38	5,13
BC3	5	4	9	A+	+	55,65	6,87
BC4	4	3	7	–	+	56,08	
BC5	4	3	7	–	+	56,05	

Здатність до самоочищення розробленого покриття, отриманого спіканням при температурі 700 °С, що відповідає середині інтервалу плавкості, і забезпечує необхідну поруватість покриттів 18 – 22 %, складає 7 циклів. При додаванні на помел каталізатору окиснення – манган (IV) оксиду цей показник зростає до 10 циклів. Залежності ступеня самоочищення від рослинної олії розробленого покриття від тривалості та температури витримки, наведені на рис. 6 та 7, які мають відповідно лінійний та експоненціальний характер, свідчать про його суттєву здатність до самоочищення при робочих температурах експлуатації нагрівального обладнання (200 – 250 °С).

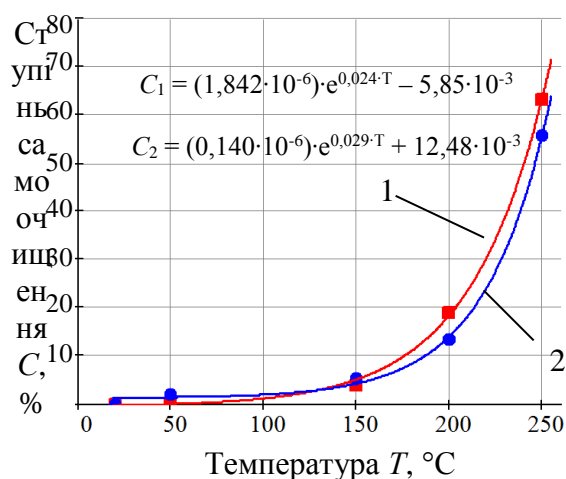


Рис 6. Залежність ступеня самоочищення каталітичних покриттів від температури витримки: 1 – каталітичне покриття з  $\text{CeO}_2$ ; 2 – розроблене склопокриття

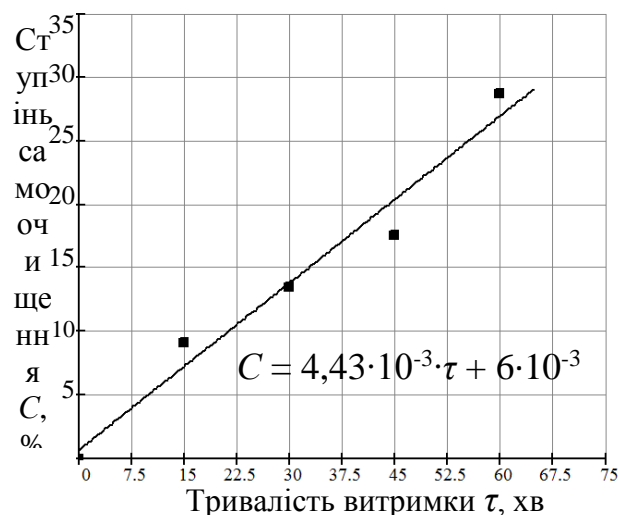


Рис 7. Залежність ступеня самоочищення каталітичного покриття BC2кат від тривалості витримки

У шостому розділі наведено розроблену технологічну схему виробництва духових шаф із легкоочисними та каталітичними самоочисними покриттями на основі композиції ВС2 (рис. 8). Перевагою створеної технологічної схеми є її гнучкість, а саме можливість використання як для підприємств, де ведеться отримання склофрит з подальшим нанесенням покриттів на їх основі, так і для підприємств лише з одним із вказаних технологічних процесів.

На підставі результатів дослідно-промислових випробувань на ПАО «Норд», м. Донецьк, та ПАО «Грета», м. Дружковка, доведена перспективність використання розробленої композиції для отримання легко- та самоочисних покриттів при виробництві побутової нагрівальної техніки.

У додатках наведено розроблені програми для розрахунків властивостей, акти дослідно-промислових випробувань розроблених в дисертаційній роботі покриттів, впровадження результатів роботи у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ» і проект технологічної інструкції виготовлення та нанесення легко- і самоочисного покриттів.

## ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи на основі теоретичних та експериментальних досліджень вирішено науково-практичну задачу, спрямовану на розробку складу, технології та застосування кальційборосилікатних склокомпозиційних покриттів для захисту сталевих деталей побутового нагрівального обладнання, які характеризуються здатністю як до легкого очищення, так і до самоочищення від харчових забруднень. Основні висновки роботи:

1. Розроблено умови одержання самоочисних склокомпозиційних каталітичних покриттів, які полягають у досягненні максимальної здатності покриттів

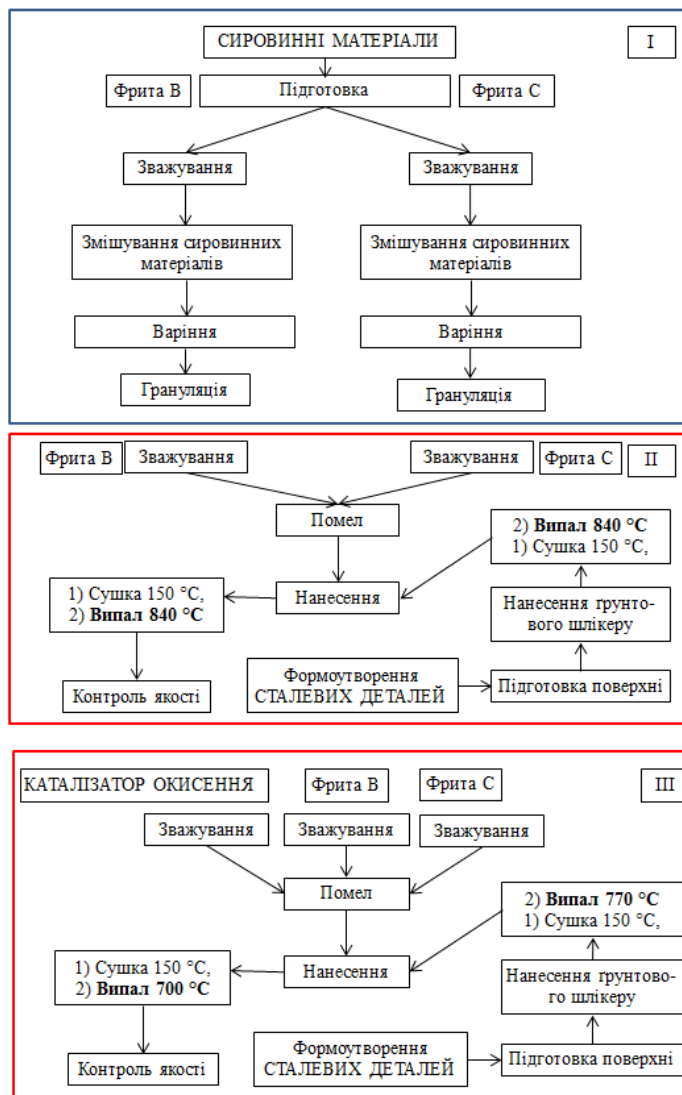


Рис. 8 Технологічна схема виготовлення створених фрит (I) та отримання на її основі легко- (II) та самоочисних (III) покриттів на сталевих духових шафах



до самоочищення шляхом застосування каталізаторів окиснення та розкладання: воластоніту та  $MnO_2$  відповідно, а також забезпечення значної поруватості таких покриттів в межах 18 – 22 % шляхом регулювання температурно-часового режиму їх випалу.

2. Розроблено основи одержання легкоочисних склопокриттів, що включають обов'язкову кристалізацію в них при короткочасному випалі переважно хімічно стійких сполук, значення вільної поверхневої енергії покриттів не вище  $55 \text{ мДж/м}^2$ , а також такі плавкісні характеристики стекол, які забезпечують утворення оплавленого бездефектного покриття при  $840 \text{ }^\circ\text{C}$ . Експериментально доведено, що найбільш технологічними в умовах вітчизняного виробництва сталевих побутового нагрівального обладнання є двофритні покривні склопокриття.

3. Обґрунтовано вибір системи  $Na_2O - K_2O - CaO - B_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$  як вихідної для створення поліфункціональної двофритної склакомпозиції для одержання і легкоочисних, і самоочисних каталітичних покриттів, в якій отримано склофриту із молярним співвідношенням  $SiO_2:CaO = 41:28$ , що забезпечує при короткочасному випалі кристалізацію воластоніту, а також склофриту із молярним співвідношенням  $SiO_2:B_2O_3 = 43:11$  для забезпечення хімічної стійкості покриттів.

4. Доведено, що склокристалічний компонент склопокриття, яке було отримано на основі створених склакомпонентів і характеризується поверхневою енергією  $54,38 \text{ мДж/м}^2$  та найвищою здатністю до легкого очищення – 10 балів з 10 за тестом Plum Jam, утворює при температурі випалу  $700 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$  фази  $\alpha\text{-CaSiO}_3$  та  $\beta\text{-CaSiO}_3$ , які забезпечують значення мікротвердості оплавлених покриттів до  $6,87 \text{ ГПа}$ , а також здатність поруватих покриттів до каталітичного самоочищення від харчових забруднень – жирів до 10 циклів.

5. Встановлено температурну (експоненціальна) та часову (лінійна) закономірності зростання інтенсивності самоочищення розробленого склакомпозиційного покриття, які свідчать про його суттєву здатність до самоочищення при робочих температурах експлуатації нагрівального обладнання ( $200 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

6. Розроблено технологію одержання і проведено дослідно-промислові випробування створених покриттів з наступною рекомендацією їх для подальшого впровадження в промислових умовах при виробництві проведених на ПАТ «Норд» (м. Донецьк) та ПАТ «Грета» (м. Дружківка) духових шаф побутових газових та електричних плит. Очікуваний економічний ефект при використанні легкоочисного покриття становить у порівнянні з відомими закордонними складами покриттів аналогічного призначення  $3867,5 \text{ грн / т}$ , а самоочисного каталітичного –  $6713,7 \text{ грн / т}$  завдяки хімічному складу розробленої композиції та використанню недефіцитних вітчизняних сировинних матеріалів.

7. Результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальному процесі кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» в курсах «Хімічна технологія емалей та захисних покриттів», «Сучасні процеси, технології, методи досліджень та прилади», «Спеціальні склоемалеві та склакомпозиційні покриття».

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Курякин Н.А. Особенности составов и технологии получения самоочищающихся стеклоэмалевых покрытий / Л.Л. Брагина, О.В. Шалыгина, Н.А. Курякин // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2008. – №. 39 – С. 149 – 153.

*Здобувачем проаналізовано склади та властивості самоочисних склоемалевих покриттів.*

2. Курякин Н.А. Современные тенденции в технологии эмалирования деталей бытовых плит / Л.Л. Брагина, О.В. Шалыгина, Н.А. Курякин // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – № 52. – С. 159 – 163.

*Здобувачем показано вплив складу і поруватості на здатність каталітичних емалевих покриттів до самоочищення.*

3. Курякин М.О. Легкоочисні емалеві покриття для духових шаф побутових плит / Л.Л. Брагіна, О.В. Шалигіна, М.О. Курякін, Л.А. Киян // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: Каравела. – 2011. – № 110. – С. 384 – 390.

*Здобувачем обґрунтовано використання композиційних покриттів для отримання ефекту легкого очищення.*

4. Курякин Н.А. Особенности явлений в зоне контакта температуроустойчивых композиционных покрытий с жидкими средами / Н.А. Курякин, Л.Л. Брагина // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: Каравела. – 2011. – № 111. – С. 239 – 246.

*Здобувачем досліджено вплив вільної поверхневої енергії та хімічної стійкості на легкість очищення покриттів.*

5. Kuryakin N. Powder electrostatic technology of household appliances enamelling / Shalygina O., Bragina L., Kuryakin M. // Chemistry and Chemical Technology. – 2012. – Vol. 6. – № 4. – P 435 - 441.

*Здобувачем запропоновано технологію одержання і показано експлуатаційні властивості легкоочисних покриттів.*

6. Kuryakin N. Powder electrostatic enamelling of household appliances [Electronic resource] / L. Bragina, O. Shalygina, N. Kuryakin, V. Annenkov, N. Guzenko, K. Kupriyanenko, V. Hudyakov, A. Landik // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2011. – Vol. 25. – № 1. – Mode of access: <http://iopscience.iop.org/1757-899X/25/1/012012>.

*Здобувачем встановлено основні вимоги до склоемалевих систем, придатних до легкого та самоочищення.*

7. Пат. 93961 Україна, МПК С03С 8/14. Самоочисне каталітичне покриття / Л.Л. Брагіна, О.В. Шалигіна, М.О. Курякін; заявник та власник Національний технічний університет «ХПІ». – № а 2010 00043; заявл. 11.01.2010, опубл. 25.03.2011, Бюл. № 6.

*Здобувачем обґрунтовано співвідношення компонентів у складі самоочисного склокомпозиційного покриття.*

8. Курякин М.О. Розробка каталітичного склоемалевого покриття для захи-

сту сталевих деталей духових шаф / М.О. Курякін, Л.Л. Брагіна // Хімічні проблеми сьогодення : IV Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених, 16–18 березня 2010 р.: зб. тез доп. – Донецьк, 2010. – С. 189.

*Здобувачем наведені основні принципи отримання покриттів із здатністю до безперервного самоочищення.*

9. Курякин Н.А. Ресурсоэнергосберегающие технологии эмалирования деталей бытовых плит / Л.Л. Брагина, О.В. Шалыгина, Н.А. Курякин // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій : Міжнародна науково-технічна конференція, 27 – 28 травня 2010 р.: зб. тез доп. – Харків, 2010. – С. 162 – 164.

*Здобувачем запропоновано механізм формування самоочисних покриттів.*

10. Курякин Н.А. Композиционное легкоочищающееся эмалевое покрытие для деталей бытовых плит / Л.Л. Брагина, О.В. Шалыгина, Н.А. Курякин, Л.А. Киян // Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов : Международная научно-техническая конференция, 20 – 23 сентября 2010 года : тезисы докл. – Харьков, 2010. – С. 122 – 123.

*Здобувачем встановлено легкість очищення композиційних покриттів.*

11. Курякин Н.А. Методы определения свободной поверхностной энергии стеклоэмалевых покрытий / Н.А. Курякин, Л.Л. Брагина, Л.А. Киян // Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов : II Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, 23 – 24 марта 2011 года : тезисы докл. – Харьков, 2011. – С. 59 – 60.

*Здобувачем обґрунтовано вибір методу визначення вільної поверхневої енергії склоемалевих покриттів.*

12. Курякин Н.А. Особенности свойств легкоочищаемых покрытий / Н.А. Курякин, Л.Л. Брагина, Л.А. Киян // Хімія і сучасні технології : V міжнар. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 20–22 квітня 2011 р.: тези доп. – Дніпропетровськ, 2011. – С. 311.

*Здобувачем встановлено особливості властивостей легкоочисних покриттів.*

13. Kuryakin N.A. Powder electrostatic enamelling of household appliance in Ukraine / L.L. Bragina, O.V. Shalygina, N.A. Kuryakin, V.Z. Annenkov, K.I. Kupriyanenko, N.M. Guzenko, V. Hudyakov, A.V. Landik. // Book of abstracts of the 5<sup>th</sup> Baltic Conference on Silicate Materials «Baltsilica 2011», 23–25 May 2011. – Riga, 2011. – P. 31 – 32.

*Здобувачем показана доцільність синтезу легкоочисних покриттів з огляду на підвищення конкурентоспроможності вітчизняної продукції.*

14. Курякін М.О. Двофритні легкоочисні склокомпозиційні покриття для захисту деталей побутових плит / М.О. Курякін, Л.Л. Брагіна // Тези доповідей IV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 4–6 квітня 2012 р. – Київ, 2012. – С. 196.

*Здобувачем встановлено плавкісні властивості склофрит та режим отримання легкоочисних покриттів.*

15. Курякин Н.А. Особенности составов легкоочищаемых покрытий деталей бытовых плит / Н.А. Курякин // Технология и применение огнеупоров и

технической керамики в промышленности: междунар. науч.-техн. конф., 24–25 апреля 2012 г.: тезисы докл. – Харьков, 2012. – С. 79 – 81.

*Здобувачем встановлено характер кристалізації та склад кристалічних сполук при випалі легкоочисних емалевих покриттів.*

16. Kuryakin N. One-Frit Nickel-Free Antibacterial Vitreous Enamels [Electronic resource] / L. Bragina, O. Shalygina, G. Voronov, N. Kuryakin, V. Hudiakov, N. Guzenko, V. Annenkov, K. Kupriyanenko, A. Landik // Lectures of 22nd International Enamellers Congress. — Cologne: DEV, 2012. — Mode of access: <http://www.iei-world.org/downloads/22nd/03BraginaNickelfree.pdf>.

*Здобувачем досліджено вплив складу покриттів на електроопір емалевих фрит, а також міцність відповідних покриттів.*

## АНОТАЦІЇ

**Курякін М.О. Легко- та самоочисні кальційборосилікатні склокомпозиційні покриття для побутового нагрівального обладнання.** На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2013 р.

Дисертацію присвячено розробці хімічно та термічно стійких легкоочисних та самоочисних каталітичних кальційборосилікатних склопокриттів для захисту сталевих деталей побутового нагрівального обладнання. Створено основи отримання в залежності від температури випалу легко- або самоочисних склопокриттів на основі єдиної композиції з двох кальційборосилікатних фрит: скломатриці та наповнювача в системі  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ . Встановлено механізм формування легкоочисних покриттів з вільною поверхневою енергією не вище  $55 \text{ мДж/м}^2$  та мікротвердістю до  $6,87 \text{ ГПа}$ , який включає кристалізацію воластоніту та псевдоволастоніту при короткочасному випалі. Встановлено закономірності самоочищення покриттів на основі композиції, з каталізаторами розкладання та окиснення. Розроблено технологію одержання хімічно та термічно стійких легкоочисних покриттів з найвищою здатністю до очищення – 10 балів з 10 за тестом Plum Jam, та самоочисних покриттів із здатністю до каталітичного самоочищення від харчових забруднень – жирів до 10 циклів за ISO 8291.

*Ключові слова:* технологія склокристалічних матеріалів, спікання, структуроутворення, склокристалічні композиції; легкоочисні склопокриття, самоочисні покриття, нагрівальне обладнання.

**Курякин Н.А. Легко- та самоочищающиеся кальцийборосиликатные стеклокомпозиционные покрытия для бытового нагревательного оборудования.** На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материа-

лов. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2013 р.

Диссертация посвящена разработке химически и термически стойких легкоочищаемых и самоочищающихся каталитических кальцийборосиликатных стеклопокрытий для защиты стальных деталей бытового нагревательного оборудования. Сформулированы и экспериментально обоснованы условия получения самоочищающихся стеклопокрытий со способностью к каталитическому разложению пищевых загрязнений. Установлено, что для обеспечения высокой способности к самоочистке от органических компонентов пищевых загрязнений покрытие должно характеризоваться открытой пористостью 18 – 20 % и содержать катализаторы разложения (волластонит) и окисления ( $MnO_2$ ). Разработаны основы получения легкоочищаемых стеклопокрытий, предусматривающие обязательную кристаллизацию в них при кратковременном обжиге преимущественно химически стойких соединений, значение свободной поверхностной энергии не выше  $55 \text{ мДж/м}^2$ , а также такие плавкостные характеристики, которые обеспечивают образование оплавленного бездефектного покрытия при  $840 \text{ }^\circ\text{C}$ . Показано, что наиболее пригодными для обеспечения эффекта легкой очистки (не менее 8 баллов из 10 по методике теста «Plum Jam») и технологичными в условиях производства нагревательного оборудования являются двухфриттные стеклокомпозиционные покрытия. Теоретически обоснована и экспериментально доказана возможность получения легко или самоочищающихся покрытий на основе единой композиции из двух кальцийборосиликатных фритт: химически стойкой стекломатрицы в системе  $Na_2O - K_2O - CaO - B_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$ , характеризующейся молярным соотношением  $SiO_2:B_2O_3 = 43:11$ , и фритты-наполнителя в системе  $Na_2O - K_2O - CaO - B_2O_3 - SiO_2$ , характеризующейся молярным соотношением  $SiO_2:CaO = 41:28$  и обеспечивающей кристаллизацию волластонита в условиях обжига покрытия. С использованием градиентно-термического, дифференциально-термического и рентгенофазового методов анализа установлен механизм образования легкоочищаемых и самоочищающихся покрытий. Показано, что стеклокристаллический компонент покрытия – фритта-наполнитель образует при температуре обжига  $700 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$   $\alpha\text{-CaSiO}_3$  и  $\beta\text{-CaSiO}_3$ , которые обеспечивают значение микротвердости до  $6,87 \text{ ГПа}$  оплавленного при  $840 \text{ }^\circ\text{C}$  легкоочищаемого покрытия и способность пористых покрытий того же состава, спеченных при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , к каталитическому самоочищению от пищевых загрязнений. Установлено, что при повышении содержания в покрытии количества стекломатрицы растет его химическая стойкость, а с повышением концентрации фритты-наполнителя – микротвердость. Выявлено преимущественное влияние дисперсионной составляющей свободной поверхностной энергии покрытий на адгезию и прочность сцепления пригоревших смесей органических веществ с ними. Установлена температурная (экспоненциальная) и временную (линейная) закономерности возрастания интенсивности самоочистки разработанного стеклокомпозиционного покрытия, которые, свидетельствует о его существенной способности к самоочистке при рабочих температурах эксплуатации нагревательного оборудования ( $200 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Разработана технология получения и

проведены опытно-промышленные испытания разработанных покрытий на ПАО «Норд» (г. Донецк) и ПАО «Грета» (г. Дружковка) с последующей рекомендацией к для дальнейшему внедрению в промышленных условиях при производстве духовых шкафов газовых и электрических плит. Показано, что при использовании легкоочищаемого и самоочищаемого покрытия на основе разработанной композиции за счет применения недефицитных отечественных сырьевых материалов достигается значительный экономический эффект по сравнению с применением зарубежных аналогов. Результаты исследований используются в учебном процессе кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей НТУ «ХПИ» в курсах «Химическая технология эмалей и защитных покрытий», «Современные процессы, технологии, методы исследований и приборы», «Специальные стеклоэмалевые и стеклокомпозиционные покрытия».

*Ключевые слова:* технология стеклокристаллических материалов, спекание, структурообразование, стеклокомпозиционные материалы, легкоочищаемые стеклопокрытия, самоочищающиеся покрытия, нагревательное оборудование.

**Kuriakin M.O. Easy to clean and self-cleaning calcium borosilicate glass-composite coatings for domestic heating appliances.** Manuscript.

Thesis for the Candidate of Technical Sciences Degree in specialty 05.17.11 – Technology of refractory nonmetallic materials. – National Technical University “Kharkiv Politechnical Institute”, Kharkiv, 2013.

The thesis is dedicated to the development of chemical and thermal resistant easy to clean and self-cleaning catalytic calcium borosilicate glass coatings for protection of domestic heating appliances. Basics of creating of easy to clean and self-cleaning chemical and thermal resistant glass coatings depending on the firing temperature on the base of sole composition of two calcium borosilicate frits: glass matrix and filler in the  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  system. Mechanisms of easy to clean coatings formation with surface free energy not exceeding  $55 \text{ mJ/m}^2$  and microhardness of 6,87 GPa that includes crystallization of wollastonite and pseudowollastonite during short-term firing have been established. Patterns of the self-cleaning process for coatings on the base of composition with decomposition and oxidation catalysts have been established. Technology of chemical and thermal resistant easy to clean coatings with the highest cleaning ability – 10 point of 10 by Plum Jam test, as well as self-cleaning coatings with the ability for catalytic self-cleaning of food residues – fats to 10 cycles by ISO 8291 have been established.

*Key words:* technology of glass-ceramic materials, sintering, structure formation, glass-ceramic composites, easy-to-clean glass coatings, self-cleaning coatings, heating equipment.



Відповідальний за випуск  
д.т.н., проф. кафедри технології кераміки,  
вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП»  
Пітак Я.М.

Підписано до друку р. Формат 60x84/16.  
Папір офсетн. Друк – різнографічний. Умовн. друк. арк. 0,9  
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Замовлення № 235

---

Надруковано у копії-центрі «МОДЕЛІСТ»  
(ФО-П Миронов М.В., Свідоцтво ВО4№022953)  
М. Харків, вул. Червонопрапорна, 3 літер Б-1

---