

Л.Л. БРАГИНА, докт. техн. наук, *О.В. ШАЛЫГИНА*, канд. техн. наук,
Н.А. КУРЯКИН, магистрант, НТУ “ХПИ”

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ САМООЧИЩАЮЩИХСЯ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

В статті розглянуті особливості складів та властивостей нового типу склоемалевих покриттів для захисту внутрішніх поверхонь духових шаф кухонних плит. Проаналізовано стан розробок в галузі синтезу та промислового освоєння самоочисних піролітичних та каталітичних склоемалевих покриттів, також наведено їх склади та експлуатаційні властивості.

In this article composition and property features of the new type of vitreous enamel coatings for the oven surfaces of stoves protection are reviewed. The state of researches in the field of synthesis and industrial adaptation of self-cleaning pyrolytic and catalytic vitreous enamel coatings is analysed. Also their compositions and service properties are given.

Стеклоэмали используются в производстве значительной доли бытовой техники благодаря внешнему виду, специфичным функциональным свойствам и способности защищать изделие от коррозии. К изделиям, в которых стеклоэмали лучше всего выполняют свои эстетические, защитные и функциональные задачи, относятся бытовые плиты и микроволновые печи, духовые шкафы, различные стальные приспособления для приготовления пищи (грили, ростеры и т.п.), обогревательные приборы и камины, водонагреватели и стиральные машины.

Целью данной работы явился анализ состояния разработок, относящихся к современным стеклоэмалевым покрытиям кухонного оборудования.

Применение стеклоэмалевых покрытий в секторе бытовых плит особенно четко иллюстрирует универсальность этого вида материалов благодаря сочетанию эффективной защиты от коррозии при нагреве до 300 °С и термостойкости с легкой очищаемостью рабочих поверхностей и эстетико-декоративными характеристиками [1]. Современные плиты можно классифицировать следующим образом: свободно устанавливаемые плиты (газовые и электрические), встраиваемые духовые шкафы (газовые, электрические, электровентиляторные), варочные панели (газовые и электрические) [2]. В этих изделиях стеклоэмали могут применяться в двух зонах: внутренней (духовой шкаф), которая подвергается экстремальным перепадам температур, и

внешней, где более затребованы оптические и эстетические характеристики эмалевых покрытий. Традиционно духовые шкафы выпускают в основном из эмалированной малоуглеродистой стали, а также из алюминированной и нержавеющей стали без покрытия [3]. В последнее время в связи с возросшими экологическими требованиями к технологиям и материалам, применяемым в жилых помещениях, и активной конкуренцией со стороны нержавеющей и алюминированной стали, и стеклокерамики в производстве кухонного оборудования разрабатываются и осваиваются новые типы специальных покрытий на основе стеклоэмалей. К ним, в частности, относятся так называемые самоочищающиеся покрытия: пиролитические и каталитические, а также легкоочищаемые, или ЕТС-эмали (Easy To Clean – легкие в очищении).

Успешное применение самоочищающихся стеклоэмалевых покрытий ведущими эмалировочными фирмами, такими как Ferro Europe, REMCO, Smaltiflex, а также Amica, Areilos и др. во многом обусловлено использованием электростатического порошкового способа нанесения эмалевых покрытий данного типа.

Преимущества и недостатки основных материалов стенок духовых шкафов приведены в табл. 1 [3].

Таблица 1

Преимущества и недостатки материалов для изготовления духовых шкафов

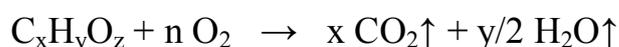
	Материал				
	Нержавеющая сталь	Алюминированная сталь	Сталь со стеклоэмалевым покрытием		
			Традиционная эмаль	Каталитическая эмаль	Пиролитическая эмаль
Преимущества	Перспективна в плане конструирования	Дешевизна по сравнению с нержавеющей сталью	Дешевизна	Самоочищаемость	Легкоочищаемость, разрушение загрязнений (пиролиз)
Недостатки	Дороговизна, недостаточная термостойкость, сложноочищаемость	Сложноочищаемость	Сложноочищаемость, необходимость использования моющих средств	Поглощение загрязнений без их разрушения	Дороговизна, высокие затраты энергии при эксплуатации

Пиролитические эмали. Очистка стенок духового шкафа покрытых эмалью данного типа от органических загрязнений, образующихся при приго-

товлении пищи, осуществляется посредством пиролиза, т.е. диссоциации под действием повышенной температуры. В течение 1 часа стенки шкафа нагреваются до температуры 500 °С, вследствие чего загрязнения разлагаются. Стеклоэмали этого типа должны характеризоваться значениями температуры начала размягчения более 525 °С и температурного коэффициента линейного расширения в интервале 20 – 150°С около $70 \cdot 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$, а получаемые покрытия – бездефектностью [4]. В работе [5] установлено, что кроме состава эмали на стойкость к пиролизу оказывает влияние температура обжига стеклоэмалевого покрытия, его толщина, характеристика стального листа, а также конструкция эмалируемых деталей.

Для нанесения сухим электростатическим способом может использоваться композиция, полученная путем смешивания двух эмалевых фритт, каждая из которых обладает желаемыми характеристиками. Например, согласно патенту США № 5264287 [6], типичная композиция может содержать 50 % стекла с низкими температурой размягчения и вязкостью при температуре обжига и прочным сцеплением с металлической подложкой, а также 50 % термостойкой стеклоэмали с относительно высокой температурой размягчения, но недостаточной прочностью сцепления с металлом. Проблемой при этом является появление трещин или отслаивание в результате разрушения легкоплавкого компонента при циклической пиролитической очистке. С целью исключения этого явления были разработаны однофриттные эмали, покрытия из которых обладают оптимальными показателями температуры начала размягчения, кислотостойкостью и блеском. Химические составы некоторых пиролитических эмалей приведены в табл. 2.

Каталитические эмали. Этот тип покрытия используется для эмалирования духовых шкафов, грилей и микроволновых печей. Благодаря каталитическим покрытиям при приготовлении пищи достигается непрерывная очистка путем поглощения и катализа жира, попавшего на стенки духового шкафа. Принцип действия каталитических эмалей заключается в поглощении покрытием частиц жира с последующим их каталитическим разрушением. Процесс расщепления представляет собой окисление частиц органического происхождения кислородом, выделяющимся из покрытия, согласно реакции:



Условием протекания этого процесса является пористость покрытия и наличие в них каталитически активных при относительно низких температурах веществ [7]. К ним относятся тяжелые металлы, переходные элементы IV – VI группы, их оксиды, бориды, карбиды, силициды и нитриды, а также тугоплавкие соединения типа ферритов, цеолитов, Al_2O_3 и др. [8]. Химические составы некоторых каталитических эмалей приведены в табл. 2.

Таблица 1

Химический состав самоочищающихся эмалей для духовых шкафов

№№	Источ- ник	Содержание оксида, масс. %							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	R ₂ O	RO	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	прочие
Пиролитические									
1	[6]	40 – 60	–	8 – 15	Li ₂ O 0 – 4 Na ₂ O 5,5 – 9 K ₂ O 6 – 10	CaO 0 – 15	0 – 4	0 – 3	ZnO 0 – 15 TiO ₂ 0 – 4 CoO 0 – 5 NiO 0 – 5 F 0 – 2 La ₂ O ₃ 3 – 9
2	[5]	54	2,1	13,2	14	11	3,7	Оксиды металлов 3	
Каталитические									
3	[7]	30 – 50	3 – 25	–	10 – 20	2 – 10	1 – 5	Оксиды металлов 10 – 20, P ₂ O ₅ 2 – 10	
4	[8]	34,7	6	–	3,65	CaO 5 MgO 1	–	16,1	TiO ₂ 23,5 MnO 8
5	[11]	15 – 20	0 – 20	1 – 10	Li ₂ O 0 – 5 Na ₂ O 0 – 10 K ₂ O 0 – 10	CaO 0 – 1	0 – 10	15 – 70	ZnO 0 – 4 TiO ₂ 10 – 30 CoO 0 – 5 CuO 0 – 4 P ₂ O ₅ 0 – 10

Самоочищающиеся каталитические эмали, которые наносятся сухим электростатическим способом, имеют лучшие каталитические характеристики по сравнению с эмалями, которые наносятся по шликерной технологии.

Наиболее давние публикации, касающиеся самоочищающихся эмалей, относятся к концу 50-х – началу 60-х гг. прошлого века [9]. В них описывается возможность очистки поверхности стенок духовых шкафов при помощи пиролиза. В дальнейшем, наряду с усовершенствованием конструкций духовых шкафов, в которых применялись пиролитические эмали [10], стали разрабатываться каталитические стеклоэмалевые покрытия [7, 8, 11] и, наконец,

пиrolитические стеклоэмалевые покрытия со вспомогательной каталитической функцией [12]. К последним относится разработанная компанией Ferro термостойкая каталитическая эмаль XS52, способная выдерживать цикл нагрева до 450 °С с последующим охлаждением.

Выводы. Анализ состояния разработок в области самоочищающихся стеклоэмалевых покрытий для духовых шкафов показал, что данный тип покрытий является перспективным как в плане конкурентоспособности, так и в плане постоянного улучшения эксплуатационных характеристик кухонного оборудования.

Список литературы: 1. Cola E., Pagliuca S. The Market of Household Appliances. – Milano: Centro Italiano Smalti Porcellanati, 2002. – 36 p. 2. Dacola G. Cucine e Smalto Porcellanato: un Matrimonio che s’ha da Fare // Smalto Porcellanato. – 2000. – № 3. – P. 27 – 30. 3. Sarrazy K. RealEase® Coating // Technical Papres of 21st International Enamellers Congr. – Shanghai, 2008. – P. 76 – 81. 4. Jacobs D. Smaltura di Forni // Smalto Porcellanato. – 2006. – № 1. – P. 36 – 44. 5. Bruni F., Pasqualetti G., Bruscoli F. et al. Utilizzo dello zirconio negli smalti pirolitici // Ibid. – 2006. – № 3. – P. 38 – 41. 6. Пат. 5264287 США МПК В32В 15/00. Rare-Earth Containing Frits Having a High Glass Transition Temperature and Their Use for the Production of Enamels Having Improved Heat Resistance. / V.J. Grebe, E.E. Saad, D.W. Sproson, A.C. Stidham. Заявл. 09.12.1992; Опубли. 23.10.1993. 7. Aronica A. Smalti autopulenti catalitici per applicazione elettrostatica a polvere // Smalto Porcellanato. – 2002. – № 2. – P. 49 – 53. 8. Пат. 5387475 США МПК В32В 9/00, В32В 33/00, В01J 21/00. Catalytic Coating for Cooking Surfaces. / D. Baresel, P. Schraner, H. Janku. Заявл. 13.12.1990; Опубли. 07.02.1995. 9. Пат. 3266477 США Cl. 126 – 19. Self-Cleaning Cooking Apparatus / A.B. Stiles Заявл. 15.04.1964; Опубли. 16.08.1966. 10. Пат. 3739146 США МПК F27d 11/02. Pyrolytic Oven / J.W. Gilliom. Заявл. 20.07.1972; Опубли. 12.06.1973. 11. Пат. 3759240 США МПК А21В 1/00. Iron-Containing Porcelain Enamels for Self-Cleaning Cooking Oven. / B.J. Borowski. Заявл. 21.08.1972; Опубли. 18.09.1973. 12. Пат. 3962561 США МПК H05B 1/00, А21В 1/00, А21В 1/22. Catalytically Assisted Pyrolytic Self-Cleaning Oven / P. Maitenaz. Заявл. 16.07.1974; Опубли. 08.06.1976.

Поступила в редколлегию 10.10.08.