

**ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛТЕХНІКА"**

**ВАСІЙЧУК Віктор Олексійович**

УДК 666.293+666.112.2

**ТОНКОШАРОВІ ЗАХИСНІ СКЛОПОКРИТТЯ ДЛЯ СТАЛІ  
НА ОСНОВІ ВОДОРОЗЧИННИХ СИЛКАТІВ.**

Спеціальність 05.17.11. - Технологія тугоплавких  
неметалічних матеріалів.

**Автореферат**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук.

**ЛЬВІВ - 1997**



00751318 (P)

Дисертацією є рукопис

Робота виконана

в державному університеті  
"Львівська Політехніка"

Науковий керівник

доктор технічних наук,  
професор Ящишин Й.М.  
ДУ "Львівська Політехніка"

Науковий консультант

кандидат технічних наук,  
доцент Вахула Я.І.  
ДУ "Львівська Політехніка"

Офіційні опоненти:

- доктор технічних наук  
професор, зав. кафедрою  
Свідерський В.А.  
НТУ "Київський Політехнічний  
Інститут"- кандидат хімічних наук,  
с.н.с. Середницький Я.А.  
НДІ Фізико-механічних досліджень  
ім. Карпенко.

Провідна організація

АТ Український Науково-  
Дослідний Інститут Авіаційної  
Технології, Центр авіаційних  
матеріалів, Київ.

Захист дисертації відбудеться 1 грудня 1997 року о 14 годині на засіданні спеціалізованої ради К 04.06.12 при Державному Університеті "Львівська Політехніка" за адресою: 290646, м. Львів-13, вул. С. Бандери, 12, учбовий корпус 9.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці ДУ "Львівська Політехніка" (м.Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розіслано "31" жовтня 1997 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради  
кандидат технічних наук

Я.І. Вахула

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

**Актуальність роботи.** Використання склопокрить різного призначення дає можливість ефективно вирішувати складні завдання в області хімічної технології, приладобудування, електроніки, зв'язку, тощо.

Створення надійних конструкцій та обладнання, які працюють в умовах підвищених температур і агресивних середовищ, практично повністю залежать від вирішення проблеми одержання високоєфективних корозійностійких склопокрить.

Поряд з захисними функціями склопокриття успішно застосовують для надання робочим поверхням матеріалів специфічних властивостей: електричних, оптичних, декоративних та ін.

Стосовно металевих виробів вирішення проблеми підвищення експлуатаційної надійності здійснюється в напрямку створення нових видів склопокрить з заданим комплексом властивостей.

Однак, оскільки процес емалювання вимагає значних матеріальних та енергетичних ресурсів, розробка методів їх пониження без істотних змін технології виробництва є перспективним і економічно вигідним напрямом. Серед сукупності методів, значний інтерес викликає золь-гель технологія синтезу скла.

Одержання скломатеріалів за цією технологією базується на складних фізико-хімічних процесах в водних склоутворюючих розчинах. Це приводить до утворення просторових структур скла, часто обминаючи стадію топлення.

Перевагою даного методу є пониження температур формування склопокрить, підвищення однорідності та висока чистота одержаних матеріалів. До особливо важливих факторів слід віднести зниження енергозатрат процесу емалювання.

Дисертаційна робота виконана згідно галузевої науково-технічної програми "Нові матеріали і речовини, способи і технології виготовлення, обробки і застосування" та згідно завдання Міністерства освіти України за напрямком "Нові речовини і матеріали".

**Мета роботи:** Науково-технічне обґрунтування процесу отримання функціональних склопокрить для захисту сталей зі склоутворюючих розчинів за енергоощадною золь-гель технологією та їх промислова реалізація.

**Наукова новизна.** В системах  $R_2O-RO-SiO_2$  і  $R_2O-R_2O_3-SiO_2$  розроблені склади склоутворюючих колоїдних розчинів для одержання захисних склопокрить на металах.

Вперше встановлена можливість одержання склоутворюючих колоїдних розчинів для синтезу склопокрить на основі розчинного скла. Встановлені граничні концентрації компонентів, порядок їх зливання і області рН, нижче яких інтенсифікуються процеси коагуляції і гелеутворення.

Вивчено реологічні властивості і визначено етапи структурної перебудови склоутворюючих колоїдних розчинів в процесі золь-гель переходу.

За допомогою фізико-хімічних методів аналізу встановлена взаємодія компонентів склоутворюючих колоїдних розчинів з переходом останніх в активований стан.

Розрахунково-експериментальними методами показано зменшення енергії активації силікатутворення в шихті на основі склоутворюючих колоїдних розчинів, в порівнянні з традиційною шихтою.

Розроблено новий підхід до вибору активаторів адгезії. Встановлено дифузійний характер дії активаторів адгезії, що, після завершення формування, дозволяє одержувати склопокриття з підвищеними термомеханічними властивостями.

Вивчено вплив параметрів нанесення склоутворюючих колоїдних розчинів і режимів обтоплення на фізико-механічні властивості розроблених склопокрить.

#### **Автор захищає:**

- вибір способу одержання поліфункціональних склопокрить зі склоутворюючих колоїдних розчинів;

- складі склоутворюючих колоїдних розчинів на основі тетраетилового ефіру ортосиліційової кислоти (ТЕОС) і розчинного скла;

- встановлені зміни фізико-хімічних властивостей склоутворюючих колоїдних розчинів при золь-гель переході;

- взаємодію компонентів склоутворюючих колоїдних розчинів при золь-гель переході з утворенням структурних одиниць силіцій-кисневого каркасу;

- закономірності розподілу активаторів зчеплення в перехідному шарі сталь-склопокриття і вплив їх на величину адгезії;

- вибір оптимальних режимів нанесення склоутворюючих колоїдних розчинів і обтоплення склопокрить.

**Практична цінність роботи.** Синтез склопокрить із склоутворюючих колоїдних розчинів дає можливість одержати довговічні сталеві емальовані вироби з покращеними експлуатаційними характеристиками. На основі отриманих результатів запропонована і апробована

технологічна схема емалювання металів, в якій відсутні найбільш енергоємні і тривалі етапи: варіння скла і розмелювання фрити.

Промислові випробування склопокрить за розробленою технологічною схемою проведено в ВАТ "ЛьвівГазАпарат". Формування склопокрить зі склоутворюючих колоїдних розчинів на деталях газових плит, які в процесі роботи піддаються значним термомеханічним навантаженням, дає можливість підвищити продуктивність праці, досягти економії енергоресурсів, зменшити витрати при емалюванні на 10% і продовжити термін експлуатації готових виробів.

**Апробація роботи:** Основні результати роботи доповідались на Міжнародній науково-технічній конференції "Технология и качество стекла" м. Костянтинівка, 1993р.; Всеросійській нараді "Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики", Москва, 1995р.; Міжнародній науково-технічній конференції "Энерго- и ресурсосберегающие технологии в производстве стекла", м. Костянтинівка, 1995р.; Міжнародній конференції "Fundamentals of Glass Science and Technology", Vaxjo (Sweden), 1997р.; наукових семінарах професорсько-викладацького складу Державного Університету "Львівська Політехніка" 1991-1997рр.

**Публікації:** За результатами наукових досліджень опубліковано 11 наукових праць.

**Особистий внесок дисертанта** полягає в проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів, формулюванні основних положень і висновків, а також впровадженні результатів роботи у виробництво.

**Структура та об'єм роботи.** Дисертаційна робота складається з вступу, шести розділів, висновків та списку літератури. Робота викладена на 157 сторінках машинописного тексту, містить 30 рисунків та 20 таблиць. Список цитованої літератури складає 133 найменування.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

**Аналітична частина.** Розглянуто основні області застосування склопокрить і визначені перспективні напрямки їх впровадження. Проаналізовано види і призначення склопокрить згідно складів і фізико-хімічних властивостей. Показано, що одержання поліфункціональних склопокрить доцільно здійснювати в силікатній системі. В зв'язку з тим, що традиційна технологічна схема емалювання вимагає значних матеріальних та енергозатрат, розглянуто інші сучасні методи одержання склопокрить (золь-гель технологія, співосадження та

інші). Проведено аналіз різних напрямів золь-гель технології, які застосовуються для синтезу скломатеріалів. Досліджено основні способи одержання склоутворюючих розчинів та особливості приготування колоїдної складової ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ). Аналіз будови та фізико-хімічних властивостей розчинного скла дає підставу вважати його перспективним компонентом склоутворюючих розчинів.

На основі критичного розгляду проаналізованих робіт сформовано мету та вибрано основні напрями досліджень:

- синтез поліфункціональних склопокрить, стійких до дії високих температур і агресивних середовищ за енергоощадною золь-гель технологією.
- дослідження реологічних характеристик та фізико-хімічних властивостей склоутворюючих розчинів в процесі золь-гель переходу.
- визначення оптимальних параметрів формування склопокрить із склоутворюючих розчинів.
- випробування розроблених склопокрить і подання практичних рекомендацій щодо їх впровадження.

**Методики досліджень.** Вихідними речовинами для синтезу склоутворюючих колоїдних розчинів використовувались ТЕОС, нітрати лужних і лужноземельних металів, натрійове та калійове розчинне скло, алюмінат натрію та борна кислота.

Гідроліз ТЕОС проведено в присутності етилового спирту. Співвідношення  $\text{Mn}_2\text{O} / \text{MSi}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$  становило 3-3.2. Для стабілізації водо-спиртового розчину ТЕОС додатково вносилося 0.02-0.04 моль  $\text{HCl}$ .

Розчинне скло готувалося з гідроксидів натрію, калію та аморфної силіційової кислоти.

Перед нанесенням склопокриття поверхня металу знежирювалася в розчині  $\text{NaOH}$  (8-10 г/л). Після чорнового відпалу ( $T=750^\circ\text{C}$ ;  $\tau=20$  хв.) зразки сталі протравлювалися в 10%  $\text{HCl}$  при 20-25 $^\circ\text{C}$  протягом 2-3 хв. Нейтралізація проводилася киплячим 1% розчином  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  з додатком бури.

Дослідження фазового складу і структури шихт, одержаних зі склоутворюючих колоїдних розчинів, проведено за допомогою дериватографа D-1500 системи Paulik-Paulik-Erdei, рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 та приладу "Specord-80 IR". При визначенні фізико-хімічних властивостей СКР при золь-гель переході використовувався віскозиметр ВПЖ-2, іонімір И-130, та рефрактометр ИРФ-22.

Розрахунок коефіцієнтів дифузії проведено за даними рентгенівського мікроаналізу (прилад COMEBAX) за допомогою методу Больцмана-Матано.

Мікротвердість розроблених склопокрить визначалась з допомогою піраміди Віккерса на приладі ПМТ-3. Поверхневий електричний опір вимірювався тераометром Е6-3. Адгезія і корозійна стійкість склопокриття з металом визначалась за ГОСТом 24788-81.

Дослідження термостійкості проведено згідно ГОСТу 25535-82. Суцільність склопокриття оцінювалася за силою струму, що проходить через покриття. В місцях дефектів струм збільшується в 40-50 разів. Джерелом струму служив стабілізований блок живлення Б5-31 з робочою напругою 30В і струмом 10мА. Крайовий кут змочування вимірювався за допомогою катетометра КМ-8.

Товщина склопокриття визначалась приладом для вимірювання товщини  $\Delta M$  100 фірми FEINMESS GERA TEWERK.

Жаростійкість - за збільшенням маси сталевого зразка, покритого склопокриттям при витримці у муфельній печі при 800°C протягом 6 годпн.

Дослідження кольорності декоративних склопокрить проведено за допомогою приладу "SPEKOL-11" і приставки Rd/O.

Математична обробка результатів проводилась на IBM PS 486.

**Склопокриття на основі ТЕОС.** Одержання скломатеріалів, зокрема склопокрить, за золь-гель технологією, в більшості випадків вимагає використання водорозчинних компонентів.

Застосовуючи такі технологічні прийоми, як порядок зливання, швидкість перемішування та інш., можна отримати склоутворюючі розчини. При розробленні склопокрить зі склоутворюючих розчинів в силікатній системі основна складність виникає при введенні в склад розчину оксиду силіцію. Для одержання концентрованого розчину силіційової кислоти, на першому етапі роботи використовувалась тетраетилловий ефір ортосиліційової кислоти (ТЕОС). Використовувалась здатність ТЕОС повільно гідролізувати в невеликих кількостях води в присутності етилового спирту.

Вимірювання показника заломлення гідролізатів показало, що встановлення динамічної рівноваги між ТЕОС і золь силіційової кислоти  $(Si(OC_2H_5)_4 \rightleftharpoons Si(OH)_4)$  відбувається на п'яту добу після їх приготування. Для введення інших склоутворюючих оксидів в склад склоутворюючих розчинів використовувались нітрати лужних і лужно-земельних металів. В звязку з тим, що основним компонентом цих розчинів є силіційова кислота в колоїдному вигляді, в дисертаційній роботі запропоновано термін склоутворюючі колоїдні розчини (СКР).

Встановлено, що всі досліджувані СКР через певний проміжок часу переходять в гель.

Склади скла, на основі якого розроблялись склопокриття з СКР, відповідають загальній формулі (мол.%):



Для одержання склопокрить, СКР наносились методом розпилення на нагрітій до  $650^\circ\text{C}$  сталевій підклад. В результаті нанесення на поверхні осідає тонкодисперсний білий порошок (продукти термоосадження). Ідентифікація фазового складу продуктів термоосадження показала, що вони рентгеноаморфні, за винятком барійових складів. В останньому випадку зафіксований  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Процеси, що протікають при термоосадженні СКР, вивчались за допомогою диференційно-термічного аналізу (ДТА). Зневоднення СКР, окислення продуктів гідролізу і розклад нітратів в основному завершується при  $650^\circ\text{C}$ . Дані рентгенофазового аналізу (РФА) і ДТА свідчать, що при термоосадженні СКР на поверхні підкладу утворюється суміш тонкодисперсних оксидів лужних і лужноземельних металів, частково безводних нітратів і аморфного оксиду силіцію. Хімічний аналіз продуктів термоосадження показав, що відхилення від запроєктованого складу склопокриття не перевищують 1-1.5%.

Фазові перетворення в продуктах термоосадження досліджувались політермічним методом. Встановлені температури, що відповідають початку появи склофазы і якісного бездефектного скла. Спостерігається вплив природи і концентрацій модифікаторів силіційкисневого каркасу ( $\text{RO}$  і  $\text{R}_2'\text{O}$ ) на характер змін областей фазових перетворень продуктів термоосадження СКР. Зі збільшенням іонного радіусу  $\text{R}^{2+}$  температура початку появи склофазы зсувається в сторону більш низьких значень і становить для барійової системи  $600\text{-}650^\circ\text{C}$ , а склопокриття стає більш якісним. При переході від літійової системи до калійової, значно зменшується температура формування склопокрить (з  $700$  до  $600^\circ\text{C}$ ) і кристалізаційна здатність скла.

На основі даних політермічного аналізу і стійкості СКР до гелеуворення, поліфункціональні склопокриття розроблялись в системі  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ . Високі розрахункові значення ТКЛР скла калійової системи, не дають підстави вважати їх перспективними при використанні як склопокриття на сталевих підкладах. Позитивний вплив на формувальні властивості склопокрить має  $\text{V}_2\text{O}_5$  (4-8 мас.%). Цей компонент в склад СКР вводився борною кислотою.

Подальша оптимізація складів склопокрить йшла у напрямку підвищення їх термо-механічних властивостей. Як активатори адгезії використовувались не-традиційні  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ . Дослідження впливу концентрацій активаторів на величину адгезії склопокрить зі сталлю 08КП проводилось за допомогою математичного планування експерименту. Для адекватного математичного опису використовувалось

центральне композиційне планування, ортогональний його різновид. Аналіз рівняння і поверхні відгуку показав, що залежність збільшення адгезії від концентрації  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  має пряmlinійний характер, проте вплив цього фактору на величину адгезії незначний. Вирішальний вплив на збільшення адгезії має одночасне введення оксидів мангану і міді. Функція має екстремум при вмісті 3,2%  $\text{MnO}$  і 2,8%  $\text{CuO}$ .

Враховуючи розчинність компонентів, час гелеутворення в СКР, результати політермічного аналізу, ТКЛР, дані повного трьохфакторного експерименту розроблено оптимальний склад №1 склопокриття з СКР (мас.%):

$\text{Si}_2\text{O}-71,21$ ;  $\text{CaO}-11,08$ ;  $\text{Li}_2\text{O}-17,71$

понад 100%:  $\text{V}_2\text{O}_3-6$ ;  $\text{MnO}-3,2$ ;  $\text{CuO}-2,8$

Для якісного нанесення на виріб, СКР повинен мати оптимальну вязкість (1-5 Па·с), яка в даному випадку визначається, перш за все, складними процесами, що відбуваються в колоїдному розчині в процесі золь-гель переходу. З метою вивчення зміни структури і властивостей СКР з часом, проведено комплексні дослідження вязкості, показника заломлення, електропровідності, рН і густини (рис.1).

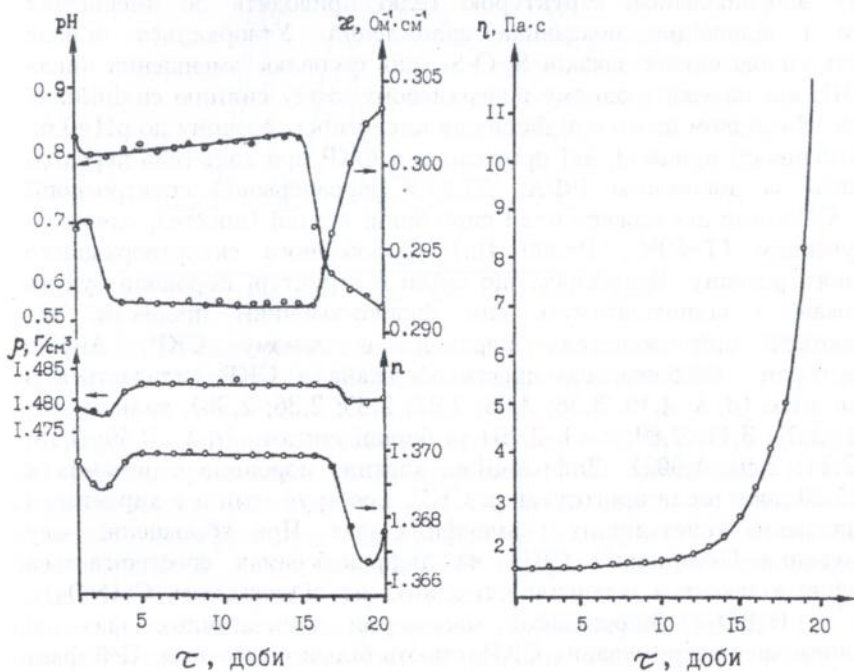


Рис. 1. Зміна густини ( $\rho$ ), показника заломлення ( $n$ ), електропровідності ( $\chi$ ), рН і в'язкості ( $\eta$ ) СКР в процесі золь-гель переходу.

Отримані результати дають підставу виділити три етапи структурної перебудови СКР в процесі золь-гель переходу. На першому етапі (1-3 доба) спостерігається зменшення густини, показника заломлення і рН, проте незначно зростає електропровідність СКР.

На другому (4-16 доба) - показники всіх властивостей стабілізуються і залишаються незмінними. В цей період відбувається процес полімеризації мономерної  $\text{Si}(\text{OH})_4$  в колоїдні частинки. В подальшому з таких колоїдних частинок, якщо вони не стабілізовані достатнім поверхневим зарядом, утворюються високомолекулярні ланцюги (агрегати). За рахунок флокуляції агрегати захоплюють диспергуюче середовище ( $\text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), що і викликає підвищення вязкості в цей період. Це явище можна розглядати, як процес полімеризації агрегатів.

Різка зміна всіх властивостей СКР відбувається в період, що безпосередньо передує початку гелеутворення (16 доба). Очевидно, агрегати починають інтенсивно створювати тримірну сітку гелю. Заміна розчину впорядкованою структурою гелю приводить до зменшення густини і відповідно показника заломлення. Утворюється більша кількість силосанових зв'язків Si-O-Si, що зумовлює зменшення числа груп OH, які належать одному поверхневому атому силіцію силіційової кислоти. Наслідком цього є підвищення кислотності розчину до рН=0,6.

Особливості процесів, які протікають в СКР при золь-гель переході вивчалися за допомогою РФА, ДТА і інфрачервоної спектроскопії (ІЧС). Об'єктами досліджень були сировинні суміші (шихти), одержані висушуванням ( $T=60^\circ\text{C}$ ;  $P=300$  Па) розробленого склоутворюючого колоїдного розчину. Вважалось, що зміни в структурі порошоків будуть зафіксовані і відповідатимуть тим фізико-хімічним процесам, які відбуваються при золь-гель переході в даному СКР. Аналіз дифрактограм свідчить, що шихта одержана з СКР складається з нітратів літію (d, Å: 4,19; 3,36; 3,06; 2,97; 2,65; 2,36; 2,30), кальцію (d, Å: 4,31; 3,57; 3,11; 2,80; 2,43; 2,29) та борної кислоти (d, Å: 3,59; 3,18; 2,29; 2,24; 2,10; 1,902). Дифракційна картина порошоків отриманих в 1,5,9,15,20 доби після приготування СКР, ілюструє зміни в характері і співвідношенні кристалічних і аморфних фаз. При збільшенні часу витримування ("старіння") СКР, на дифрактограмах спостерігається зменшення кількості і інтенсивності ліній, що відповідають  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{LiNO}_3$  і  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Дифракційні максимуми кристалічних фаз зі зростанням часу витримування СКР стають більш розмитими. Цей факт може свідчити про малі розміри і дефектність утворених кристалів. Висушений гель ( $\tau=20$  діб) повністю рентгеноаморфний.

Розгляд сукупності спектрів поглинання шихт (рис.2), отриманих при різному часі "старіння" СКР (криві 1,2,3,4) показує присутність в

них високочастотної смуги в області  $1000-1200 \text{ см}^{-1}$ . Це свідчить про існування практично не порушених зв'язків Si-O-Si, т.б. тетраедрів з високим ступенем полімеризації. Розширення найбільш інтенсивної смуги можна пояснити виникненням в шхті структурних угруповань з близькими частотами коливань. Водночас це пов'язано зі збільшенням довжини силіційкисневого ланцюга, переходом до більш складної будови і полімеризацією силоксанових угруповань в такій шхті.

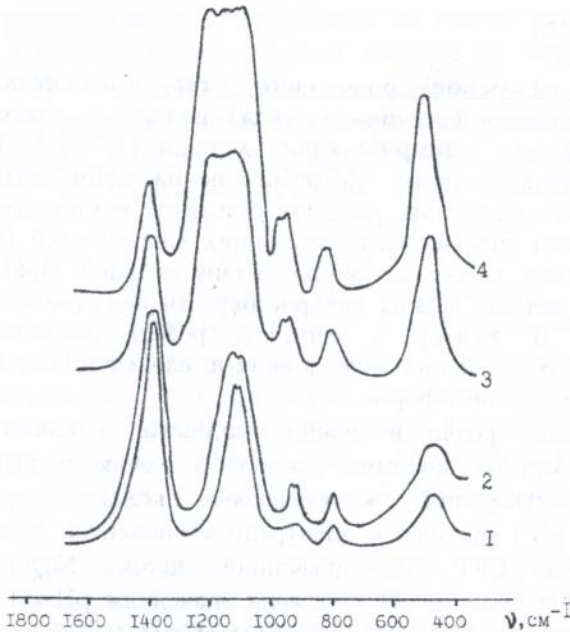


Рис.2. ІЧ-спектри поглинання шхті, одержаної з СКР; криві 1,2,3,4 - відповідають 1,9,15,20 добам витримування СКР.

Смуга валентних коливань немостикових зв'язків Si-O в області  $940-970 \text{ см}^{-1}$  зі зростанням часу "старіння" СКР зміщується в сторону високих частот. Інтенсивність цієї смуги залежить, в основному, від кількості модифікаторів силіційкисневого каркасу. Таким чином, безпосередньо в рідкій фазі в СКР утворюється, власне, тримірний силіційкисневий каркас. Поряд з тим протікають процеси модифікації цього каркасу за рахунок утворення угруповань Si-O-Me<sup>n+</sup>. На самих ранніх стадіях гелеутворення в розчині відбувається модифікація колоїдних частинок SiO<sub>2</sub> іонами металів з утворенням хімічних зв'язків.

Прискорення процесів силікатуутворення при синтезі склопокрив з СКР викликано дією ряду факторів: зміною ступеню

закристалізованості, зменшенням дисперсності компонентів і впорядкуванням структурних одиниць СКР при золь-гель переході.

Вивчення та порівняння процесів силікато- і склоутворення в шихтах одержаних з матеріалів різної природи (кристалічної, частково аморфної і шихти з СКР) за допомогою ДТА, дозволило визначити основні фактори, які впливають на пониження температури топлення в шихті з СКР. За величиною впливу їх можна розмістити в такому порядку:

1. ступінь дисперсності;
2. ступінь аморфності.

**Склопокриття на основі розчинного скла.** Специфіка хімії розчинів лужних силікатів (розчинного скла) полягає у взаємодії з катіонами дво-, три-, чотиризарядних металів ( $R^{2+}$   $R^{3+}$   $R^{4+}$ ) з утворенням нерозчинних силікатів. Це робить неможливим введення в склад склоутворюючих колоїдних розчинів більшості компонентів, які надають склопокриттям високих експлуатаційних властивостей (оксиди лужноземельних металів, цинку, алюмінію, титану та інш.). Практично тільки солі лужних металів можна використовувати без обмежень при розробленні СКР. В зв'язку з цим, в роботі запропоновано використовувати такі водорозчинні солі, в яких ці елементи (Zn, Al, Sb) будуть знаходитися в аніонній формі.

Вивчення взаємодії розчинів лужних силікатів з алюмінатами лужних металів і борною кислотою дозволило одержати стійкі до коагуляції та гелеутворення склоутворюючі колоїдні розчини. Встановлено області рН і критичні концентрації компонентів, зміна яких спричиняє коагуляцію СКР. Для розчинної системи  $Na_2O \cdot nSiO_2 \cdot Na_n[Al(OH)_m] \cdot H_3BO_3$  область рН обмежена значенням  $pH < 11,5-12,0$ ; для системи  $K_2O \cdot nSiO_2 \cdot Na_n[Al(OH)_m] \cdot H_3BO_3$   $pH < 11,1-11,6$ .

Важливим фактором, який впливає на стійкість таких СКР, виявився порядок зливання його компонентів. Запропоновано до розчинного скла додавати  $Na_n[Al(OH)_m]$ ,  $H_3BO_3$ , а потім інші компоненти.

Для розширення сітки складів склопокрить, з метою надання їм цінних технологічних характеристик (легкотопкість, адгезія, термостійкість) в склад СКР додатково вводилися солі, що містять склоутворюючі оксиди ( $MnO$ ,  $P_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $CoO$ ) та наповнювачі ( $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ).

Як і у випадку СКР на основі ТЕОС, встановлено зміну фізико-хімічних властивостей СКР на основі розчинного скла (електропровідність, рН, густина, в'язкість, показник заломлення), проте гелеутворення в останньому випадку відбувається значно

інтенсивніше (4-7діб). Характер цих змін підтверджує факт взаємодії компонентів СКР з колоїдною складовою.

Проведені дослідження дозволили на основі калійового розчинного скла, алюмінату натрію і борної кислоти з додаванням барвників (перманганату калію, біхромату калію та ін.) одержати декоративні склопокриття (склад 2). Змінюючи концентрацію барвників від 1 до 10%мас., отримано різноманітну кольорову палітру. Температуростійкі склопокриття для сталі розроблено на основі натрійового розчинного скла, алюмінату натрію, борної кислоти та наповнювача ( $Al_2O_3$ ) (склад 3). Оптимальна кількість наповнювача становить 6-8%мас. Необхідна величина адгезії забезпечувалась введенням 2-3%мас.  $MnO$ .

### Режими формування і експлуатаційні властивості склопокрить.

В роботі застосовувався сучасний метод одношарового емалювання. Однак, застосування цієї технології вимагає більш прецизійного контролю за всіма технологічними чинниками в процесі формування склопокрить. Встановлено, що концентрація, в'язкість СКР і температура сталевого підкладу є вирішальними факторами, що дозволяють одержати бездефектні тонкошарові склопокриття. Оптимальна концентрація СКР становить 4-8%мас., що дозволяє проводити цикл: нанесення - обтоплення 1-2рази. Температура підкладу при цьому повинна бути в межах 300-500°C. Змінюючи ті чи інші параметри нанесення можна одержати склопокриття товщиною від 10 до 50мкм.

Режими обтоплення склопокрить розроблялися за даними вимірювання крайового кута змочування склом підкладу, адгезії та математичного планування експерименту. Отримані дані свідчать, що змочування лише один з факторів, що визначає адгезію склопокриття до металу.

Величина адгезії безперервно зростає до температури 870-890°C, а потім зменшується, тоді як крайовий кут змочування досягає рівноважного значення при 880-900°C і, в подальшому, з ростом температури мало змінюється. Тому змочування слід розглядати як фактор, що забезпечує, перш за все, рівномірний розподіл розтопу скла на поверхні підкладу, а не як адгезійний фактор.

За допомогою математичного планування експерименту встановлено оптимальний режим обтоплення склопокриття, що дозволяє досягти максимальної величини адгезії: температура обтоплення - 875°C, час - 2хв.

Аналіз спектрів поглинання скла, одержаного з СКР за таким режимом, підтверджує завершеність процесів склоутворення.

Процес з'єднання склопокриття з металом проходить через дві стадії. Перша - змочування склом металу; друга - (після повного розтікання скла) власне зчеплення, з утворенням перехідного шару. Ці процеси є визначальними для досягнення необхідної величини адгезії між склопокриттям і металом.

Розподіл елементів у перехідному шарі отримано за допомогою рентгенівського мікроаналізу. Зафіксовано зміну концентрацій компонентів склопокриття і сталі на межі їх розділу. Характер розподілу міді (висока концентрація в перехідному шарі) свідчить, що мідь утворює з залізом тверді розчини впровадження і у вигляді прошарку такого типу залягає на межі сталь-склопокриття.

Концентраційні криві міді, мангану і заліза використано для розрахунку і побудови профілів коефіцієнтів дифузії за методом Больцмана-Матано. Найбільшими значеннями коефіцієнтів дифузії характеризується манган і залізо. Коефіцієнт дифузії міді дещо менший, особливо це спостерігається при збільшенні глибини досліджуваного шару. На мікрофотографії поперечного шліфа сталі із склопокриттям виразно видно зміну інтенсивності забарвлення склопокриття по товщині. Ділянка, яка безпосередньо прилягає до поверхні сталі (10-15мкм) має темніше забарвлення. Таким чином, зчеплення склопокриття зі сталлю можна розглядати як суму декількох типів зв'язків: механічного, за рахунок розвинутого мікрорельєфу, анкерного зчеплення кристалічними фазами і оксидної плівки та дифузійним проростанням в склопокриття і сталь окремих компонентів.

Розроблені тонкошарові склопокриття із СКР характеризуються високими експлуатаційними властивостями (таб.).

Корозійна стійкість склопокрить відповідає хімічно стійким емалям. Збільшення термостійкості на 100-150°C відносно традиційних емалей зумовлене малою товщиною і підвищеними адгезійними властивостями склопокрить. Склопокриття №3 володіє високою жаростійкістю і може успішно захищати малотолеговані сталі від термічної корозії.

**Синтез температуростійких склопокрить зі склоутворюючих колоїдних розчинів та їх промислові випробування.** Випробування склопокрить, одержаних з СКР (склад N3), було проведено в умовах ВАТ "ЛьвівГазАпарат". Компоненти СКР зберігались в окремих ємностях у вигляді розчинів і приливались один до одного за добу перед використанням. Склопокриття формувались на металевих (сталь 08КП) деталях газових плит розміром 320-480-2, які в процесі експлуатації піддаються значним термо-механічним навантаженням.

Фізико-хімічні властивості тонкошарових склопокрить.

| № | Фізико-хімічні властивості                                    | Склопокриття        |                     |                     |
|---|---|---------------------|---------------------|---------------------|
|   |   | №1                  | №2                  | №3                  |
| 1 | корозійна стійкість<br>втрата ваги, мг / см <sup>2</sup> ·год | 0,14                | 0,25                | 0,17                |
| 2 | мікротвердість, МПа   | 5370                | 4280                | 7200                |
| 3 | термостійкість, °С  | 450                 | 325                 | 470                 |
| 4 | адгезія, бали   | 5                   | 4                   | 4                   |
| 5 | ТКЛР, × 10 <sup>-7</sup> 1 / °С                               | 110                 | 117                 | 105                 |
| 6 | питомий поверхневий опір,<br>Ом×см                            | 1,5·10 <sup>8</sup> | 2,0·10 <sup>6</sup> | 4,0·10 <sup>8</sup> |
| 7 | жаростійкість<br>приріст ваги, г / см <sup>2</sup> ·год       | -                   | -                   | 0,058               |
| 8 | товщина склопокрить, мкм                                      | 20-50               | 10-30               | 30-50               |
| 9 | суцільність   | без вад             | без вад             | без вад             |

Приготування поверхні металу проводилось згідно заводського режиму. Для обтоплення склопокрить використовувалась піч відпалу конвеєрного типу (максимальна температура -880<sup>0</sup>С; час проходження деталі через робочу зону -10 хв.). В результаті термообробки одержано емальовані вироби з якісною, рівномірно-обтопленою поверхнею.

Визначення основних експлуатаційних властивостей показало, що розроблене склопокриття володіє підвищеними термо-механічними властивостями і корозійною стійкістю.

Термостійкість зростає на 100<sup>0</sup>С відносно емалі, що використовується в даний час. Корозійна стійкість в 4% оцтовій кислоті становить 0,18 мг / см<sup>2</sup>·год.

З огляду на ці дані прогнозується збільшення терміну експлуатації готових виробів до 18 місяців. Водночас, енергозатрати на емальовання 1 м<sup>2</sup> сталі зменшуються на 10%.

### ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.

1. Розроблено склади склоутворюючих колоїдних розчинів на основі тетраеоксисилану (ТЕОС) і нітратів одно- та двовалентних металів (Li, Ca, Mn, Cu). Вперше синтезовано СКР на основі розчинного скла, сполук алюмінію та бору, які стійкі до коагуляції та гелеутворення. Досліджено умови приготування ( рН, концентрації, порядок зливання

компонентів) склоутворюючих колоїдних розчинів на основі ТЕОС і натрієвого та калійового розчинного скла.

2. Встановлено, що продукти термоосадження СКР знаходяться у вигляді оксидів з аморфною структурою, що є однією з причин інтенсифікації процесів силікато- і склоутворення в такого роду сумішах (силікатних шихтах). Характер областей фазових перетворень цих продуктів при термообробці в більшій мірі залежать від виду катіонів  $R^+$ ,  $R^{2+}$ ,  $R^{3+}$ , ніж від їх концентрації в складі СКР. Найнижчою температурою топлення характеризуються калійові склади і склади з підвищеним вмістом борного ангідриду (до 25% мол.).

3. Модифікування складів склоутворюючих колоїдних розчинів активаторами зчеплення ( $Mn(NO_3)_2$ ,  $Cu(NO_3)_2$ , наповнювачем ( $Al_2O_3$ ), і барвниками ( $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $Na_3[Co(NO_3)_6]$ ) дозволило отримати захисні корозійно- і жаростійкі склопокриття для сталі 08КП, а також декоративні кольорові склопокриття. Хімічно стійке склопокриття з підвищеною адгезією до сталі одержано в системі  $SiO_2 - CaO - Li_2O$ , жаростійке в системі  $SiO_2 - Na_2O - Al_2O_3 - B_2O_3$ , декоративне -  $SiO_2 - K_2O - Al_2O_3 - B_2O_3$ .

4. Характер зміни реологічних характеристик, густини, показника заломлення, рН і електропровідності СКР в процесі золь-гель переходу дають змогу виділити ряд етапів їх структурної перебудови: ріст колоїдних частинок  $SiO_2$ , взаємодія колоїдної складової з іншими компонентами СКР, утворення і ріст агрегатів, полімеризацію агрегатів з переходом в гелеподібний стан.

5. Дослідження структури шихти, одержаної з СКР, показало, що ступінь її закристалізованості зменшується зі зростанням часу витримування СКР. Гель, одержаний на основі СКР, повністю рентгеноаморфний. Дані ІЧ-спектроскопії підтверджують взаємодію компонентів СКР в розчині при низьких температурах. Колоїдна складова ( $Si(OH)_4$ ) в процесі золь-гель переходу утворює складні полімерні форми (ланцюги, тримірну сітку). Компоненти СКР взаємодіють з колоїдними частинками силіційової кислоти з утворенням хімічних зв'язків.

6. Розрахунок значень енергії активації силікатування шихти з СКР і кристалічної шихти показав, що її величина в 1.81 рази менша, ніж в шихті, отриманій в суміші кристалічних складових. Встановлено фактори, які впливають на пониження температури синтезу склопокрить, одержаних на основі СКР. В порядку значимості це дисперсність і аморфність шихти.

7. Розроблено основні технологічні параметри нанесення і обтоплення склопокрить, одержаних з СКР методами пульверизації і занурення. Встановлено, що концентрація СКР, температура підкладу і кількість нанесених шарів є вирішальним фактором при отриманні якісних покрить різної товщини. Оптимальна концентрація СКР складає 8%, що дозволяє змінювати товщину склопокрить в широких межах (5 - 50 мкм). Температура підкладу в залежності від в'язкості СКР і умов нанесення може змінюватися від 300 до 500°C. Аналіз комплексу технологічних властивостей (змочування склом підкладу, адгезії, даних політермічного аналізу) дозволив встановити оптимальні режими обтоплення склопокрить.

8. Характер розподілу основних елементів склопокриття і активаторів адгезії в перехідній зоні склопокриття - сталевий підклад, значення коефіцієнтів дифузії мангану і міді в сталь, свідчать про значну роль останніх у забезпеченні високої міцності зчеплення. Адгезія забезпечується значною дифузією мангану в сталь і утворенням твердих розчинів виводження в перехідній зоні.

9. Розроблені склопокриття характеризуються високими експлуатаційними властивостями. Склопокриття в системі  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Li}_2\text{O}$  володіє високою хімічною і термічною стійкістю. Жаростійкість склопокриття, одержаного в системі  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  з наповнювачем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , дозволяє використовувати його для захисту низькоякісних сталей від температурної корозії.

10. Металеві (сталь 08КП) внутрішні деталі газових плит з нанесенням і обтопленням склопокриттям, одержаним на основі СКР, випробувано на ВАТ "ЛьвівГазАпарат". Прогнозується зменшення затрат на процес емалювання до 10% і збільшення терміну експлуатації готових виробів.

#### **Основні положення дисертації викладені в роботах:**

1. Яцишин І.Н., Вахула Я. І., Васійчук В.А. Фазові превращення силікатних продуктів, отриманих термоосаждением из растворов. // Журнал прикл. хімії. - 1997. - т.70. - №3. - с.520-522.
2. Вахула Я.І. Васійчук В.О. Дослідження умов синтезу і режимів формування склопокрить. // Вісник Львівського політехнічного інституту. - 1992. - №260. - с.84-85.

3. Васійчук В.О. Покращення якості тонкошарових склопокрить. // Вісник ДУ "Львівська Політехніка". - 1996. - №298. - с.150-152.

4. I. N. Yashchyn, Ya. I. Vakhula, V.O. Vasiychuk. Glass Vitreous Coating Derived from Water-Soluble Silicates by Zol-Gel Technology. // Proc. International Conf. "Fundamentals of Glass Science and Technology", Vaxjo (Sweden). - 1997 / - p.181-186.

5. Вахула Я.И. Васійчук В.А. Исследование условий синтеза температуроустойчивых тонкослойных покрытий. // Труды международной конфер. "Стеклоэмали и жаростойкие покрытия для металлов". - Новочеркасск. - 1993. - с.23.

6. Яцишин Й. М. Вахула Я.І. Васійчук В.О. Дослідження процесу термообробки склоутворюючих розчинів системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$ . // Труды международной конфер. "Технология и качество стекла". - Константиновка. - 1993. - с.58-59.

7. Вахула Я.И. Васійчук В.А. Изучение области стеклообразования при формировании стекловидных покрытий на основе растворимого стекла. // Труды международной конфер. "Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики.". - Москва. - 1995. - с.161-162.

8. Вахула Я.І. Васійчук В.О. Оптимізація складу склоутворюючого розчину з метою покращення властивостей тонкошарових емалевих покрить. // Труды международной конфер. "Энерго- и ресурсосберегающие технологии в производстве стекла". - Константиновка. - 1995. с.28-29.

9. Рішення на видачу патенту з заявки №96041270 Україна, МПК 6С03С17/30. Плівкоутворюючий розчин/Яцишин Й.М., Вахула Я.І., Васійчук В.О. (Украина)., Дата прийняття рішення 6.05.97.

**Васійчук В.О.** Тонкошарові захисні склопокрить для сталі на основі водорозчинних силікатів.

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук по спеціальності 05.17.11. "Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів". Державний Університет "Львівська Політехніка"., Львів, 1997.

Захищається 9 наукових робіт, які містять результати теоретичних і експериментальних досліджень процесу одержання поліфункціональних склопокрить із склоутворюючих колоїдних розчинів (СКР) з метою підвищення експлуатаційних властивостей сталейних деталей і конструкцій.

Разроблено склади СКР на основі ТЕОС і розчинного натрійового і калійового скла. Досліджено зміну фізико-хімічних властивостей СКР і встановлено взаємодію компонентів в процесі золь-гель переходу з утворенням структурних одиниць силіційкисневого каркасу.

Комплексний підхід у вирішенні проблеми оптимізації складів склопокрить із СКР дозволив одержати якісні корозійностійкі тонкошарові склопокриття з підвищеними адгезійними властивостями. Здійснено промислове впровадження запропонованих технічних рішень, приведені дані їх економічної ефективності.

**Ключові слова:** тонкошарове захисне склопокриття, склоутворюючі колоїдні розчини (СКР), експлуатаційні властивості, натрійове і калійове розчинне скло, золь-гель перехід, силіційкисневий каркас, адгезійні властивості.

**Васійчук В.А.** Тонкослойные защитные стеклопокрытия для стали на основе водорастворимых силикатов.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11. "Технология тугоплавких неметаллических материалов". Государственный Университет "Львівська Політехніка", Львов, 1997.

Защищается 9 научных работ, которые содержат результаты теоретических и экспериментальных исследований процесса получения полифункциональных стеклопокрытий из стеклообразующих коллоидных растворов (СКР), с целью повышения эксплуатационных свойств стальных деталей и конструкций.

Разработаны составы СКР на основе ТЕОС и растворимого натриевого и калиевого стекла. Исследовано изменение физико-химических свойств СКР и установлено взаимодействие компонентов в процессе золь-гель перехода с образованием структурных единиц кремнийкислородного каркаса.

Комплексный подход в решении проблемы оптимизации составов стеклопокрытий из СКР позволил получить качественные коррозионноустойчивые тонкослойные стеклопокрытия с повышенными адгезионными свойствами. Осуществлено промышленное внедрение предложенных технических решений, приведены данные их экономической эффективности.

**Ключевые слова:** тонкослойное защитное стеклопокрытие, стеклообразующие коллоидные растворы (СКР), эксплуатационные свойства, натриевое и калиевое растворимое стекло, золь-гель переход, кремнийкислородный каркас, адгезионные свойства.

**Vasiychuk V.O.** Thin-Layer Protective Silicate Coatings for Steel on the Basis of Water Soluble Silicates /

Dissertation for the Degree of Candidate of Sciences (Engineering) 05.17.11. "Technology of Refractory Nonmetallic Materials". State University "Lvivska Polytechnika", Lviv, 1997.

Eleven scientific works are defended. These works contain the results of theoretical and experimental investigations of the obtaining of polyfunctional glass coatings derived from glassforming colloidal solutions (GCS). The aim of investigations is an improvement of utilizational properties of steel parts and constructions.

Compositions of GCS based on QOES and soluble sodium and potassium glasses are elaborated. An alteration of GCS physical-chemical properties is studied. An interaction of components at sol-gel transition point with the formation of structural units of silica network is determined.

Sophisticated approach for a solution of the optimization problem of GCS glass coatings allowed to obtain good stain-proof thin-layer glass coatings with the improved adhesion properties. Industrial realization of proposed solutions is fulfilled. The data of there economical efficiency are presented.

**Keywords:** thin-layer protective glass coating, glass-forming colloidal solutions (GCS), exploitional properties, sodium and potassium soluble glass, sol-gel transition, silica network, adhesion properties.

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, overlapping loops and lines, positioned at the bottom center of the page.

Підп. до друку 28.10.97. Формат 60x84<sup>I</sup>/16  
Папір друк. № 2. Офс. друк. Умов. друк. арк. 1.25  
Умов. фарб.-відб. 1.20 Умовно-видав. арк. 1.17  
Тираж 100 прим. Зам. 0113. Безплатно

---

ДУЛП 290646 Львів-13, Ст. Бандери, 12

Дільниця оперативного друку ДУЛП  
Львів, вул. Городоцька, 266



1887

434116

AB 38.752

**AB 38.752**