

Г.В. ЛИСАЧУК, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХП»,
Л.П. ЩУКІНА, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХП»,
Л.О. БЛОСТОЦЬКА, канд. техн. наук, ст. наук. співроб., НТУ «ХП»,
Ю.Д. ТРУСОВА, ст. наук. співроб., НТУ «ХП»,
Л.В. ПАВЛОВА, наук. співроб., НТУ «ХП»

СТВОРЕННЯ ТЕРМОСТІЙКИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ ПОКРИТТІВ ПО КЕРАМІЦІ

В статті приведені результати теоретичних та практичних досліджень з проблеми одержання термостійких покриттів по кераміці шляхом модифікування склакомпозицій оксидами SnO₂ та PbO.

В статье приведены результаты теоретических и практических исследований по проблеме получения термостойких покрытий по керамике путем модифицирования стеклокомпозиций оксидами SnO₂ и PbO.

To the article the results of theoretical and practical researches are driven on issue of receipt of heat-resistant coverages on ceramics by retrofitting the glass-compositions using oxides of SnO₂ and PbO.

Створення термостійких покриттів по кераміці є актуальною проблемою, оскільки пов'язано із розробкою матеріалів з підвищеною конструкційною міцністю, що відрізняються унікальними механічними і технічними властивостями, та ускладнено можливістю одержання склакомпозицій із зниженими показниками ТКЛР .

Необхідна міцність склокристалічних покриттів обумовлена наявністю однорідної тонкозернистої мікроструктури, яка виконує роль каркасу жорсткості в середовищі скломатриці і армує склофазу. Мікроструктуру таких матеріалів можна одержати шляхом введення модифікуючих домішок, які забезпечать формування заданої фазової структури матеріалу [1].

Методика дослідження.

Розробка експериментальних складів склакомпозицій проводилася шляхом розрахунків в маловивченій субсолідусній області багатокомпонентних безлужних систем CaO – SiO₂ – Al₂O₃ – B₂O₃ – R_xO_y, де R_xO_y – оксиди-модифікатори з числа SnO₂, PbO.

На основі прогностичних розрахунків у вищевказаних системах оксидів, в яких синтезуються склокристалічні покриття, було визначено межі вмісту

оксидів-модифікаторів: SnO_2 – 4 – 14 мас. %; PbO – 4 – 7 мас. %.

Хімічні склади вихідних стекел для одержання експериментальних покриттів приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічні склади експериментальних покриттів

Шифри складів	Вміст оксидів, мас. %					
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	B_2O_3	SnO_2	PbO
1-1	50,0	12,5	15,0	18,0	4,5	-
1-2	50,0	12,5	12,0	18,0	7,5	-
1-3	50,0	12,5	8,0	18,0	11,5	-
3-1	50,0	9,0	12,0	12,0	13,0	4,0
3-2	50,0	9,0	11,0	15,0	10,0	5,0
3-3	50,0	9,0	7,0	13,0	14,0	7,0

Обрані точки складів були встановлені в результаті попередніх досліджень в безлужних системах оксидів, модифікаторами визначено SnO_2 та PbO [2]. Перевагою цих складів є їх малокомпонентність порівняно з відомими складами склокристалічних покриттів по кераміці.

Оксиди елементів IV-ої групи, з ряду оксидів *sp*-елементів, зокрема PbO і SnO_2 , що здебільшого кристалізуються у вищих ступенях сингоній, дозволяють одержувати склокристалічні композиції із рівномірною тонкокристалічною структурою та ізотропними властивостями і контролювати створення щільної структури покриття.

При рівномірному розподілі кристалів в об'ємі скломатриці з достатньо великим вмістом кристалічної фази розмір мікротріщин і їх розповсюдження може бути обмеженим міжкристалітним простором. Рушійною силою цього процесу є різниця хімічних потенціалів об'єму напруженого середовища і стан зменшеної дефектності кристалу, що зростає [3 – 5].

Розрахунок структурно-чуттєвих коефіцієнтів (табл. 2) дозволив передбачити на основі структурної формули та значень параметрів ψ_B , f_{Si} , $K_{\text{кр}}$ можливість синтезу заданого фазового складу термостійких композицій.

Структурний стан експериментальних складів передбачає наявність ліквацийної структури скла; структурні мотиви склоутворювачів та структурні коефіцієнти в усіх складах свідчать про їх високу схильність до кристалізації.

Експериментальна частина.

Експериментальні шихтові суміші з різним вмістом оксидів-модифікато-

рів, були сплавлені для одержання фрити при температурі 1370 °С з витримкою при максимальній температурі протягом однієї години.

Керамічні зразки з покриттями випалювали при максимальній температурі 1020 °С впродовж 45 хв.

Таблиця 2

Розрахункові показники структурного стану склакомпозицій

Шифри складів	Значення показників			
	ψ_B	f_{Si}	$K_{кр}$	Структурна формула
1-1	0,250	0,264	3,08	$[AlO_4] [BO_3]$
1-2	0,104	0,266	3,03	$[AlO_4] [BO_3]$
1-3	0,067	0,268	3,82	$[AlO_4] [BO_3]$
3-1	0,153	0,291	4,32	$[AlO_4] [BO_4] [BO_3]$
3-2	0,403	0,285	3,44	$[AlO_4] [BO_4] [BO_3]$
3-3	0,280	0,294	3,82	$[AlO_4] [BO_4] [BO_3]$

Ідентифікацію кристалічних фаз в продуктах термообробки проводили за допомогою рентгенофазового аналізу (рисунок).

Аналіз штрих-рентгенограм показав, що склокристалічні композиції вміщують у своєму фазовому складі як основну кристалічну фазу каситеріт.

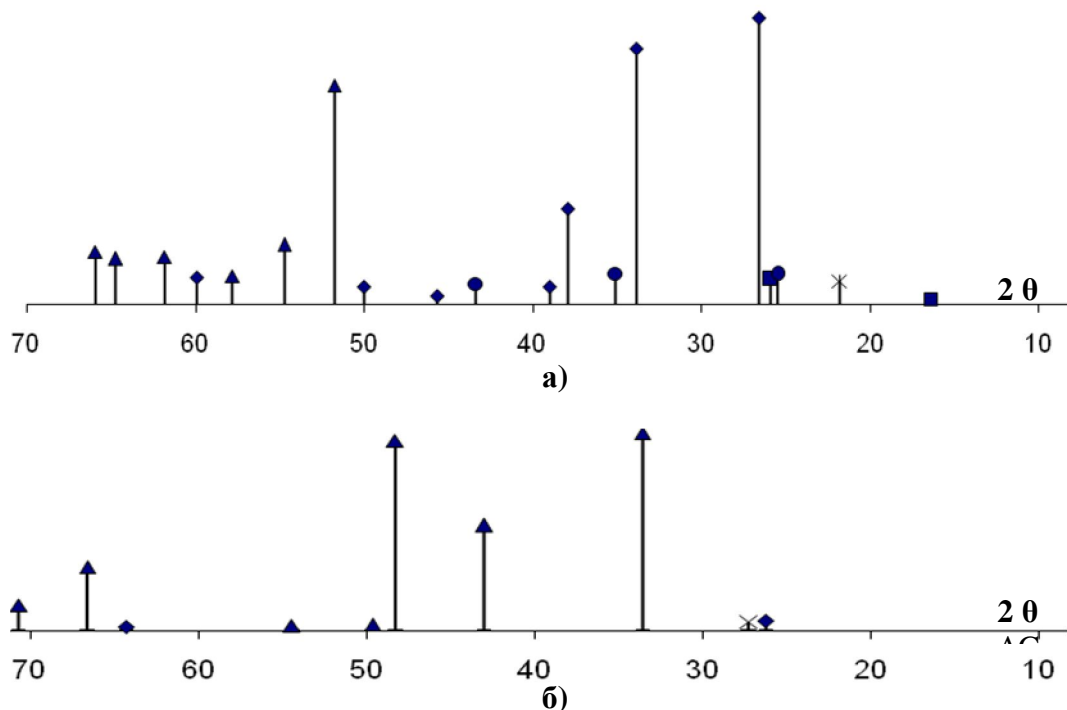


Рис. – Штрих-рентгенограми покриттів:

а) – складу 1-3; б) – складу 3-3:

▲ – SnO_2 – каситеріт; ◆ – SiO_2 – кварц; ● – муліт; x – кристобаліт.

Значно меншим є вміст кварцу, який при певних умовах, припустимо, внаслідок впливу оксиду свинцю, перетворюється на високотемпературний кристобаліт; присутня також невелика кількість муліту.

Дослідження тонкої структури синтезованих покриттів показали різний механізм впливу оксидів-модифікаторів на процес фазоутворення.

Якщо PbO з координаційним числом 4 та розміром іонного радіусу 1,21 вбудовується в кремнекисневий каркас скломатриці у вигляді структурних груп [PbO₄], то діоксид олова з координаційним числом 6 та розміром іонного радіусу 0,71 при обраних концентраціях виділяється з розплаву у вигляді кристалів каситериту.

Для розроблених покриттів були визначені експериментальні показники властивостей, які наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Технічні та експлуатаційні властивості покриттів

Шифри складів	Показники властивостей				
	ТКЛР _{експ.} , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	Зносостійкість, г/см ²	Термостійкість, °С	Мікротвердість, МПа	Щільність ρ, г/см ³
1-1	4,47	0,016	250	5850	2,65
1-2	4,02	0,016	250	6500	2,64
1-3	3,39	0,015	200	6100	2,63
3-1	4,34	0,016	200	5780	2,68
3-2	4,22	0,016	200	5660	2,65
3-3	3,68	0,017	250	5750	2,64

Аналізуючи дані таблиці, можна відмітити, що розроблені склади скла композицій відрізняються підвищеними даними мікротвердості та термостійкості.

Висновки.

Таким чином, застосування обраних оксидів-модифікаторів зумовлює такий механізм фазоутворення, який веде до одержання покриттів з дрібнокристалічною рівномірною структурою підвищеної щільності.

Наявність ізотропності структури покриття при знижених показниках ТКЛР забезпечує підвищені значення основної експлуатаційної властивості – термостійкості.

Список літератури: 1. *Безбородов М.А.* Самопроизвольная кристаллизация силикатных стекол / *М.А. Безбородов.* – Минск: Наука и техника, 1981. – 248 с. 2. *Лисачук Г.В.* Стеклокристаллические покрытия по керамике: монография / [*Г.В. Лисачук, М.И. Рыщенко, Л.А. Белостоцкая и др.*]; под

ред. *Г.В. Лисачука*. – Х.: НТУ «ХПИ», 2008. – 480 с. **3.** *Вахрамеев В.И.* Синтез и свойства щелочно-оловянно-силикатных стекол / *В.И. Вахрамеев* // Стекло и керамика. – 1968. – № 3. – С. 84 – 90. **4.** *Жунина Л.А.* Исследование структуры и фазового состава оловосодержащих стекол по мере их термообработки / *Л.А. Жунина, Г.Г. Скрипко, А.К. Бабосова* // Стекло, ситаллы и силикатные материалы. – 1976. – Вып. 5. – С. 84 – 85. **5.** *Бобкова Н.М.* Кристаллизация лейцита из стеклообразующих расплавов системы $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ / *Н.М. Бобкова, Н.М. Кузьменкова, И.А. Богданович* // Стекло и керамика. – 2008. – № 6. – С. 32 – 34.

Надійшла до редколегії 15.05.12

УДК 666.21

С.М. ЛОГВИНКОВ, докт. техн. наук, ст. научн. сотрудн., НТУ «ХПИ»;
О.В. ШАЛЫГИНА, канд. техн. наук, научн. сотрудн., НТУ «ХПИ»;
Л.Л. БРАГИНА, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»;
Н.А. КУРЯКИН, аспирант, НТУ «ХПИ»;
Г.И. МИРОНОВА, аспирант, НТУ «ХПИ»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ РАСПЛАВОВ ЭМАЛЕВЫХ ФРИТТ

В даній статті приведено розроблену термодинамічну модель для проведення розрахункової оцінки реакційної здатності емалевих фритт, що дозволяє проводити порівняння імовірності взаємодії фритт з обраними сполуками, які входять до складу емалевих покриттів, що формуються.

В данной статье приведена разработанная термодинамическая модель для проведения расчетной оценки реакционной способности эмалевых фритт, позволяющая проводить сравнение вероятности взаимодействия фритт с выбранными соединениями, входящими в состав формирующихся эмалевых покрытий.

Developed thermodynamic model for conducting a calculation assessment of reactivity of enamel frits is presented in this article. The model allows to compare the possibility of interaction of frits with chosen compounds which are included in the composition of formed enamel coatings.

Введение. Проектирование составов эмалевых фритт эффективно при прогнозировании реакционной способности по отношению к компонентам защищаемой подложки.

В частности, представляется практически важным получить расчетными методами решение вопроса о сравнении реакционной способности различ-