

*Д-р техн. наук Г. В. Лісачук, канд. техн. наук Л. О. Білостоцька,
Ю. Д. Трусова, К. П. Вернігора, К. В. Подчасова
(НТУ «Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків, Україна)*

Особливості фазового стану функціональних покриттів по кераміці на основі оксидної системи $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$

Вступ

Сьогодні в Україні виробництво функціональних керамічних матеріалів практично відсутнє. Функціональні керамічні матеріали поряд з високим рівнем естетико-декоративних властивостей повинні мати стійкість до кліматичної та біологічної дії. До кліматичних факторів відносяться дія водяної пари, сонячної радіації, перепадів температури, хімічно агресивних речовин, що знаходяться у повітрі, а також атмосферних осадів, вологості ґрунту, дії вивітрювання та інше. До розряду біологічних факторів слід віднести з'явлення на лицевальній поверхні бактерій, водоростей, плісняви та рослинності (лишайників). Мікроорганізми та продукти їх метаболізму утворюють на фасадах біологічні забруднення, які не тільки погіршують зовнішній вигляд будівель та споруд, але й можуть викликати біокорозію матеріалів і конструкцій, що завдає значних втрат будівельним об'єктам. Крім того, біоураження та біодеградація будівель становить загрозу безпеці [1], життєдіяльності та здоров'ю людей.

Метою нашої роботи є дослідження фазового стану функціональних покриттів у системі $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$.

Розрахункова частина

Ідея регулювання структури і властивостей поверхні за рахунок скерованої орієнтації мікрочастин у поверхневому шарі поливного покриття використана при розробці функціональних покриттів. У зв'язку з вищезазначеним особливою актуальності набуває створення спеціальних покриттів по кераміці, яким притаманні самоочисні, бактерицидні та біозахисні властивості. Застосування таких покриттів підвищить ресурс служіння поливних матеріалів при збереженні високих естетико-декоративних властивостей.

Багатокомпонентні системи, що містять діоксид цинку, є основою низки промислових стекол, у тому числі технічних різного призначення, а також ситалів. Для одержання функціональних покриттів нами було обрано високкремнеземну частину даної системи [2, с. 193], яка розбивається на чотири елементарних трикутника: $ZnA-A-A_3S_2$, $ZnA-A_3S_2-S$, $S-ZnA-Zn_2S$, $Zn_2S-ZnA-Zn$ (рис. 1). Досліджувані склади були розташовані у двох трикутниках, обмежених фазами: для складів ZO_1 і ZO_3 — кварц(SiO_2)—ганіт($ZnO \cdot Al_2O_3$)—вілеміт($2ZnO \cdot SiO_2$); для складів ZO_2 і ZO_4 — кварц—ганіт—муліт($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).

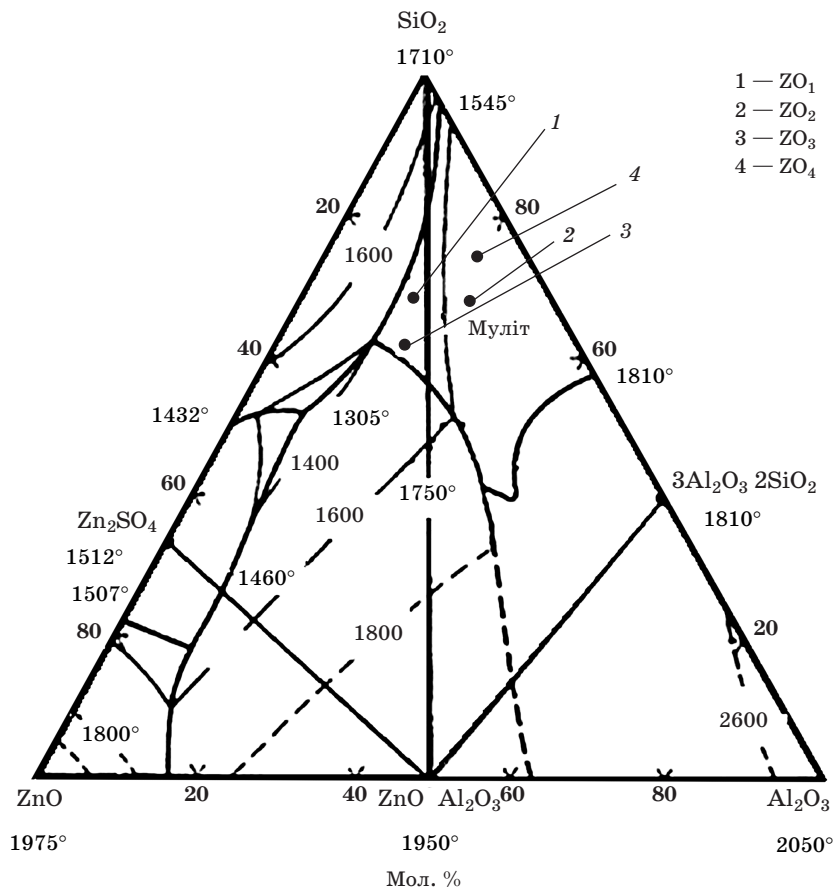


Рис. 1. Діаграма стану системи $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$

Вибір вказаної області складів зумовлений можливістю скерованого утворення кристалічних фаз, які забезпечують одночасне формування комплексу властивостей: механічну міцність, знижений ТКЛР, підвищену хімічну стійкість, зносостійкість та термостійкість. Передумовою такого комплексу характеристик є синтез у покриттях поблизу ізотерми 1400 °С таких кристалічних фаз, як муліт, ганіт, вілеміт. Розрахунок шляхів кристалізації досліджених композицій демонструє якісний фазовий склад та їх очікувану кількість (табл. 1).

З табл. 1 можна зробити висновок про імовірність формування основних кристалічних фаз, а саме: ганіту в межах 13,64—36,2 %; вілеміту — 2,6 %; муліту 3,75—25,76 %. Кількість вмісту аморфної фази змінюється від 24,7 до 75 %.

Таблиця 1

Розрахунок шляхів кристалізації для наведених складів композицій

Шифр складу	Приведений до 100 % оксидний склад			Кінцевий склад кристалічної фази, %	Температура кінця кристалізації, °С, і вміст розплаву, %
	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
ZO ₁	18,52	18,52	62,96	ZnAl ₂ O ₄ — 33,57; SiO ₂ — 62,5; 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ — 3,75	1400; 24,7 → 0
ZO ₂	7,04	21,13	71,83	ZnAl ₂ O ₄ — 15,16; SiO ₂ — 60,6; 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ — 24,24	1400; 32,3 → 0
ZO ₃	21,13	17,61	61,27	ZnAl ₂ O ₄ — 36,2; SiO ₂ — 61,2; Zn ₂ SiO ₄ — 2,6	1400; 75 → 0
ZO ₄	6,17	21,6	72,23	ZnAl ₂ O ₄ — 13,64; SiO ₂ — 60,6; 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ — 25,76	1400; 28 → 0

Для виготовлення реальних складів покриттів модельне співвідношення основних фазоутворюючих оксидів було доповнено сумою плавнів R₂O + RO у кількості 14 мас. %, а як мінералізатор [3] використано діоксид стануму (SnO₂) у концентрації 5 та 15 мас. %.

Розрахунковим шляхом для розроблених складів покриттів визначено властивості розплавів [4], які наведено в табл. 2.

З табл. 2 слідує, що за показниками логарифму в'язкості та даними поверхневого натягу за температури 1150 °С можливо одержати рівні бездефектні покриття, оптимальним з яких є склад ZO₃.

Розрахункова оцінка властивостей покриттів

Розрахункові параметри	Значення показників властивостей			
	ZO ₁	ZO ₂	ZO ₃	ZO ₄
Логарифм в'язкості, $\lg \eta$, за температури 1150 °C	2,87	3,19	2,16	3,83
Поверхневий натяг, $\sigma \cdot 10^3$, Н/м, за температури 1150 °C	331,87	320,11	337,75	315,36
$T_{\text{разл}}$, °C (за Лангендорфом)	1089	1066	1153	997
f_{Si}	0,33	0,32	0,30	0,31
$K_{\text{кр}}$	7,62	6,08	7,48	6,33

Експериментальна частина

Склади нефритованих покриттів було виготовлено мокрим помелом до залишку на ситі 0063 0,15 %. Одержаний шлікер мав параметри: вологість — 28—30 %, густина 1,72—1,74 г/см³ та наносився методом наливання на фарфорову основу [5]. Випал зразків проводився за максимальних температур 1150—1200 °C. Термостійкість покриття визначали згідно з ГОСТ 24770—81, мікротвердість — на приладі ПМТ-3 методом втиснення алмазної піраміди з кутом при вершині 136° у поверхню покриття і наступного розрахунку значення мікротвердості. ТКЛР покриттів визначали в інтервалі температур 20—400 °C за ГОСТ 10978—83 з використанням дилатометра ДКВ-5а [6]. Фазовий склад дослідних зразків з'ясовували за допомогою метода рентгенофазового аналізу (РФА) із застосуванням дифрактометра ДРОН-3М в CuK_α -випромінюванні з Ni-фільтром. Для ідентифікації фаз використовували картотеку ASTM (США). Петрографічне дослідження зразків проводилося у полірованих шліфах (аншліфах) у відбитому світлі на мікроскопі NU-2E при збільшенні 80—320[×] та в імерсійних препаратах, а також у прохідному поляризованому світлі на мікроскопі МИН-8 при збільшенні 100—480[×]. Крайовий кут змочування поверхні зразка водою визначали за допомогою скануючого 3-d мікроскопу Keyence VK-9700K [7] з діапазоном цифрового та оптичного збільшення $\times 200 \div 3000$ та $\times 10 \div 150$ відповідно.

Результати та їх обговорення

У табл. 3 наведено одержані показники властивостей експериментальних зразків.

Таблиця 3

Фізико-хімічні властивості розроблених покриттів

Експериментальні параметри властивостей	Значення показників властивостей			
	ZO ₁	ZO ₂	ZO ₃	ZO ₄
ТКЛР, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	5,95	5,47	6,08	5,38
Кислотостійкість, %	97,6	99,2	99,0	99,91
Термостійкість, цикли	> 10	> 10	> 10	> 10
Модуль пружності, ГПа	119	119	119	119
Мікротвердість, МПа	1150 °С	6500	7000	7800
	1200 °С	7000	7500	8000

Аналіз даних табл. 3 показав: постійність експлуатаційних і фізико-хімічних властивостей функціональних покриттів забезпечується високими значеннями мікротвердості, модуля пружності, термостійкості [8] та зумовлена особливостями фазового складу розроблених покриттів.

Рентгенофазові дослідження оптимального складу покриття ZO₃, які наведено на рис. 2, показали наявність фаз каситериту (SnO₂), ганіту і вілеміту.

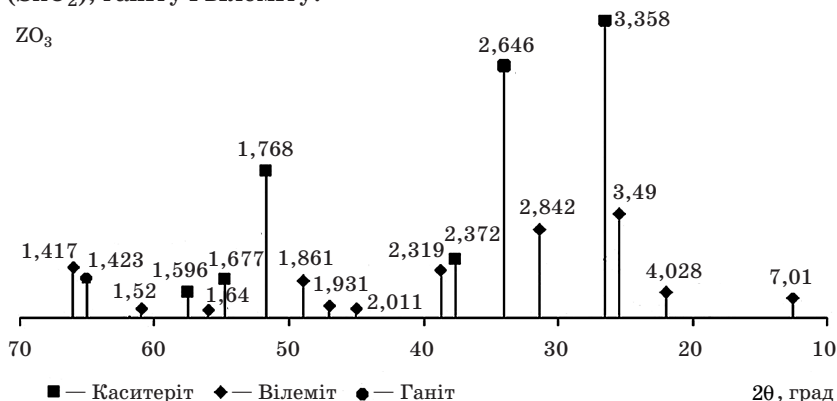


Рис. 2. Штрих-рентгенограма оптимального складу покриття ZO₃

Особливості мікроструктури зразка ZO₃ досліджено петрографічним методом, яку зображено на рис. 3.

Як показали дослідження, покриття складається з безкольорової прозорої ізотропної речовини із показником світлозаломлення $N_{\text{сум}} = 1,519 \pm 0,003$, в якій спостерігається рівномірно розподілені розсіяні тонкі включення розміром від точкових до 8 мкм (реліктові зерна кварцу і корунду), а також новоутворених фаз розміром в середньому менше 4 мкм. Судячи по кількості $\approx 15\%$ найяскравішої фази — це каситерит та станат цинку.

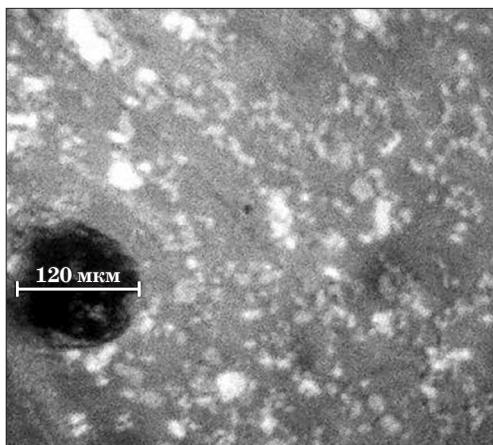


Рис. 3. Мікроструктура зразка ZnO_3 (масштаб наданий відносно розміру пори 120 мкм)

Переважає більшість включень, незважаючи на дуже маленькі розміри, має частіше ізометричні форми, в меншій мірі — подовжені. Включення анізотропні (двозаломлення — від середнього до сильного), ізотропні та не реагуючі на поляризоване світло (наймілкіші). Показники світлозаломлення для них значно вищі, ніж у склофази.

За даними РФА і петрографії встановлено результуючий фазовий склад покриття:

- склофаза — 47—50 % з показником світлозаломлення $N_{\text{сум}} = 1,519 \pm 0,003$;
- реліктові зерна кварцу та корунду — 3—5 %;
- каситерит — 12 %;
- вілеміт — 12 %;
- ганіт — 18 %;
- станат цинку ($ZnSnO_3$) — 2—3 %.

Розроблені функціональні покриття поряд із високою кислотостійкістю (понад 99 %) мають бактерицидні властивості, оскільки сумарний вміст в них фаз ганіту і каситериту становить близько 30 % [9].

Покриття також здатні до легкого очищення, що було продемонстровано визначенням крайового кута змочування поверхні зразка водою [10]. На рис. 4 зображено визначений мінімальний кут змочування, який склав $15,5^\circ$, що свідчить про найбільший ступінь гідрофільності поверхні.

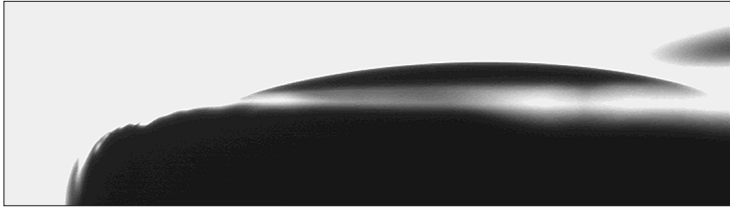


Рис. 4. Змочуваність поливного покриття ZO_3 водою

Висновки

Розроблено склади нефритованих полив, які містять фазоутворюючий оксид цинку та як мінералізатор діоксид стануму в кількості ≥ 15 мас.%, що визначає умови тонкої (менше 4 мкм) рівномірної кристалізації заданих фаз. Покриття мають не тільки високі комплексні фізико-хімічні та експлуатаційні показники, але й додаткову функціональність — гідрофільну поверхню та володіють бактерицидними властивостями.

Бібліографічний список

1. Коц Л. С. Біостійкі безбіоцидні фасадні керамічні матеріали : дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Коц Лев Савелійович. — Х., 2014. — 216 с.
2. Диаграммы состояния силикатных систем : справочник / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин [и др.]. — Л. : Наука. — 1972. — Вып. 3. — 448 с.
3. Никифорова Э. М. Минерализаторы в керамической промышленности / Э. М. Никифорова. — Красноярск : ГУЦМиЗ, 2004. — 108 с.
4. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах : навч. посіб. У 2 ч. / О. Ю. Федоренко, Я. М. Пітак, М. І. Рищенко [та ін.] ; ред. М. І. Рищенко. — Х. : НТУ «ХП», 2012. — Ч. 2: Фізико-хімічні системи, фазові рівноваги, термодинаміка, ресурсо- та енергозбереження в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів. — 2013. — 326 с.
5. Сальник В. Г. Особливості структуроутворення нефритованої поливи / В. Г. Сальник // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2011. — № 53. — С. 40—44.
6. Стекло и неорганические материалы. Определение ТКЛР: ГОСТ 10978—83. — [Действует с 04-07-1983]. — М. : Минпромстройматериалов СССР, 1983. — 13 с. — (Государственный стандарт СССР).
7. Confocal laser scanning microscopy. Principles / [S. Wilhelm, B. Grubler, M. Gluch, H. Heinz]. — Jena: Carl Zeiss, 2003. — 37 p.
8. Изделия химически стойкие и термостойкие. Метод определения кислотоустойкости: ГОСТ 473.1—81. — [Действует с 01.07.82, переизд. 01.07.2002]. — М. : Изд-во стандартов, 2002. — 3 с.
9. Саввова О. В. Влияние оксидов цинка и олова на бактерицидные свойства стекломалевых покрытий / О. В. Саввова // Стекло и керамика. — М. : Ладыа, 2014. — № 7. — С. 37—40.
10. Коц Л. С. Смачивание керамической поверхности как фактор, определяющий биостойкость фасадной керамики / [Коц Л. С., Федоренко Е. Ю., Лесных Н. Ф., Щукина Л. П.] // Вісник НТУ «ХП». — Х. : НТУ «ХП», 2013. — Вип. 16. — С. 132—135.

Рецензент канд. техн. наук Мішньова Ю. Є.