

$$E_{акк} = \frac{n[\ln(1 - \alpha_1) - \ln(1 - \alpha_2)]}{(1/T_1 - 1/T_2)} R,$$

де  $n$  – порядок реакції;  $R$  – універсальна газова стала;  $\alpha$  – ступінь перетворення в конкретній точці

$$\alpha_i = \frac{C_i - C_0}{C_v - C_0}$$

Згідно з отриманими розрахунками величина енергії активації дегідратації каолініту для майдан-вильської глини становить 156 кДж/моль, тоді як для глуховецького каоліну вона є вищою і дорівнює 164 кДж/моль. Менші значення енергії активації свідчать про більшу хімічну активність каолініту Майдан-вильського родовища внаслідок неупорядкованості структури кристалічної ґратки, як наслідок незавершеності геологічного процесу каолінізації материнської породи.

**Висновки.** Глинисті породи Майдан-вильського родовища представлені первинними каолінами з високим ступенем неупорядкованості структури. Отримані значення індекса кристалічності, енергії активації дегідратації та характеру ІЧ-спектрів вказують на високу хімічну активність майдан-вильського каоліну порівняно з добре окристалізованими каолінами.

1. Пластиніна М.А., Куковский Е.Г. Степень совершенства структуры каолинитов за даними рентгенограмм и ИК – спектрами // *Минералогический журнал*. – 1979. – № 2. – С. 67–72.  
 2. Боровець З.І., Пона М.Г., Солоха І.В. Незбагачені майдавильські каоліни в технології клінкерної цегли на основі легкотопних глин // *Вісн. Нац. ун-ту «Львівська політехніка»*. – 2009. – № 644: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 247–251. 3. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – К.: *Наук. думка*, 1975. – 351 с. 4. Паулик Е. *Дериватораф с микропроцессором – Практику – Будапешт*, 1988. – 233 с.

УДК 666.183.6 : 544.638.3 : 544.773.42

Я.І. Вахула, Б.З. Москаль  
 Національний університет «Львівська політехніка»,  
 кафедра хімічної технології силікатів

## ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ ПРОДУКТІВ ОСАДЖЕННЯ КОЛОЇДНОГО РОЗЧИНУ НА ОСНОВІ РІДКОГО СКЛА

© Вахула Я.І., Москаль Б.З., 2010

**Досліджено можливість осадження складових колоїдного розчину на основі рідкого скла електрофоретичним методом. Досліджено структуру сформованого шару та визначено склад продуктів осадження.**

**The possibility of deposition of colloidal solution components based on liquid glass by electrophoretic method has been investigated. The structure of formed layer and the composition of deposited products have been determined.**

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Важливим питанням у сфері протикорозійного захисту металів є формування рівнотовщинного склокристалічного покриття на поверхні виробів складної конфігурації за енергоощадною технологією. Це дослідження було спрямоване на вирішення цього питання.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Одним із шляхів збільшення терміну експлуатації виробів є підвищення ефективності антикорозійного захисту [1]. Реалізація нових вимог здійсню-

ється використанням замість традиційних гальванічних покриттів з верхнім пофарбованим лаковим шаром – твердих PVD-покриттів тонкоплівкової кераміки. В останні роки в промисловості впроваджуються нові методи нанесення твердих декоративних покриттів для масового застосування без гальванічного підшару хрому [2]. Одним з шляхів нанесення є використання вакуумної технології магнетронного напилення покриттів тонкоплівкової кераміки. Однак цей метод є надзвичайно енергозатратним і вимагає застосування складного обладнання.

Електрофорез, як метод нанесення захисних покриттів, дуже поширений на практиці завдяки високій швидкості процесу, невеликим енергетичним затратам, можливості контролю товщини покриття, простоті апаратурного оформлення. Автори [3, 4] одержали керамічні покриття електрофоретичним осадженням (ЕФО). Ці покриття мають високі зносостійкість, термостійкість, хорошу адгезію до металевих підкладів [4].

Попередні дослідження електрофоретичного осадження колоїдних силікатних розчинів [5] засвідчили ефективність застосування цього методу. Однак одержані покриття ще до термооброблення мають низьку адгезію до металевого підкладу. Відомо, що підвищити адгезію можна за рахунок введення в склад покриття оксиду хрому [2]. Тому в цій роботі для покращання зчеплення одержаних покриттів з підкладом у склад колоїдного розчину вводили Cr-вмісний компонент.

**Мета роботи** полягала у здійсненні електрофоретичного осадження продуктів з колоїдного розчину на основі рідкого скла з присутніми йонами Cr та аналізі складу продуктів осадження.

**Методи досліджень.** У цій роботі використовували раніше розроблений розчин для формування покриття складу  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-TiO}_2$  [5], з частковою заміною силіцію оксиду на хрому (III) оксид. Для усіх дослідів використовували свіжоприготовані водні розчини, до складу яких входили рідке скло  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ , гідролізований тетрабутоксититан (ТБТ) та калію біхромат з концентрацією 0,3 моль/л. Приготування розчинів відбувалось відповідно до проведених розрахунків, з метою забезпечення заданого хімічного складу:  $\text{SiO}_2$  – 52,38 мас. %,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 27,24 мас. %,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 9,52 мас. %,  $\text{K}_2\text{O}$  – 6,10 мас. %,  $\text{TiO}_2$  – 4,76 мас. %.

Колоїдний розчин готували за схемою: гідролізат тетрабутоксититану (ТБТ) + рідке скло + калію біхромату.

ЕФО проводили в трьохелектродному термостатованому скляному електролізері об'ємом 50 см<sup>3</sup>. Продукти з колоїдного розчину осаджували на анод з нікелевої фольги, розташований в діелектричній касеті, з діаметром робочої поверхні 14 мм.

Для зняття поляризаційних кривих і електролізу використовували потенціостат IPC-Pro. Електродом порівняння слугував хлорид-срібний електрод. ЕФО проводили при анодному потенціалі 2,0 В (потенціал приведено відносно стандартного водневого електрода) за температури 20 °С. Після осадження зразки демонтували з касети, сушили і досліджували топографію поверхні покриття, за допомогою скануючого електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP. Хімічний склад поверхні контролювали за допомогою енерго-дисперсійного спектрометра INCA Energy 350.

**Аналіз результатів дослідження.** Колоїдні частинки ( $\text{SiO}_2, \text{TiO}_2$ ), маючи негативний заряд, мігрують до анода, утворюючи на його поверхні анодний шар, що своєю чергою приводить до зменшення густини струму (рис. 1). У початковий момент осадження, густина струму різко зменшується, після чого стабілізується протягом 1,5 хв. Зниження густини струму вказує на високий опір електрофоретичного осаду.

Одержані продукти сушили при 100 °С протягом 20 хв та досліджували під оптичним мікроскопом (рис. 2, а). Як видно з фотографії, на поверхні зразка осаджені продукти утворюють щільний, однорідний шар, рівномірно розподілений по поверхні.

Дослідження мікроструктури одержаного шару продуктів (рис. 2, б) дає змогу стверджувати, що осілі частинки мають дрібнокристалічний характер.

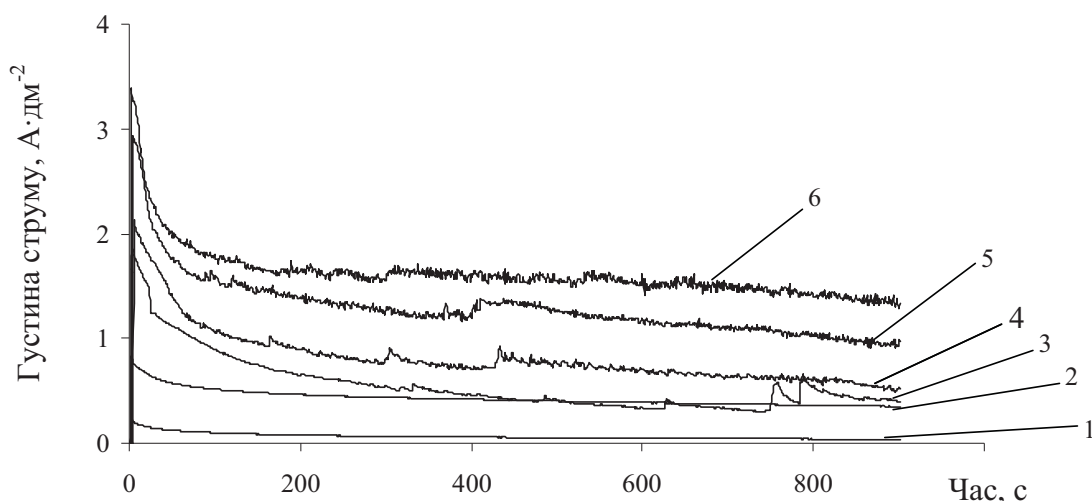


Рис. 1. Залежність густини струму від часу осадження для потенціалів:  
1 – 1.00 В; 2 – 1.25 В; 3 – 1.50 В; 4 – 1.75 В; 5 – 2.00 В; 6 – 2.25 В

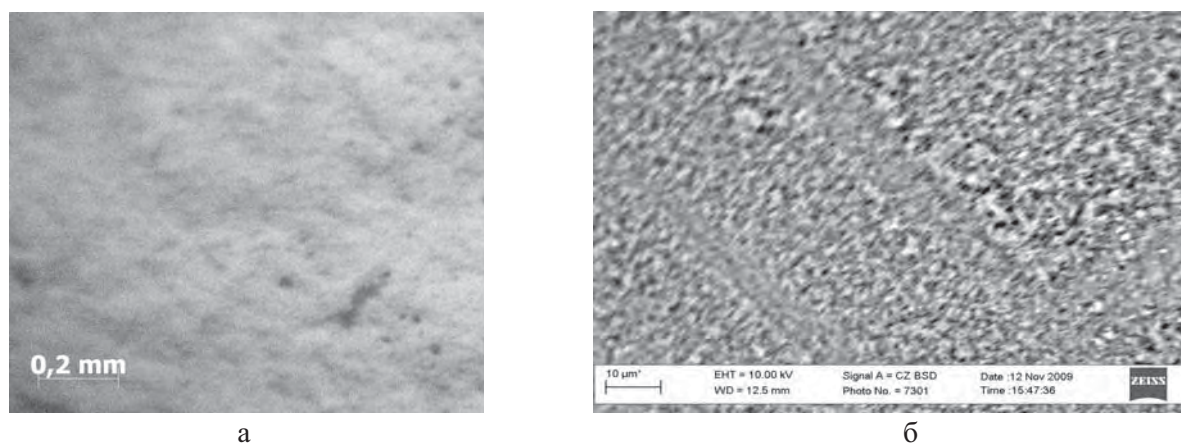


Рис. 2. Мікрофотографії продуктів ЕФО розчину системи  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  одержані:  
а – в оптичному; б – в скануючому електронному мікроскопі

Хімічний аналіз осаджених продуктів здійснювався після їх термооброблення за 1000 °С (згідно з методикою). Результати аналізу (таблиця) показали високий вміст оксидів силіцію та натрію, що є свідченням міграції до аноду не тільки колоїдного  $\text{SiO}_2$ , але й силікатів натрію. Вміст  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  є значно нижчим від заданого в розчині.

Енергодисперсійним спектрометричним аналізом встановлено, що в продуктах осадження крім компонентів розчину спостерігається наявність атомів Ni, котра дає змогу припустити, що частина атомів Ni під час осадження дифундує з поверхні електрода в шар продуктів осадження, що своєю чергою сприяє покращанню адгезії після спікання.

#### Хімічний склад продуктів осадження, мас. %

$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O} + \text{TiO}_2$
75,47	7,21	0,65	16,67

Низький вміст Cr в складі продуктів зумовлений тим, що в одержаному колоїдному розчині хром знаходиться у незв'язаній формі – у вигляді йонів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , котрі сприяють ЕФО колоїдних силікатних частинок. Крім цього хром у вигляді дисоційованих груп  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  може осідати на поверхні під час виймання зразків з розчину. Під час спікання частина іонів хрому переходить у склад покриття, завдяки чому підвищується зчеплення одержаних покриттів з підкладом.

**Висновки.** Методом електрофорезу колоїдної розчину на основі натрієвого рідкого скла одержано щільні, рівномірно розподілені по поверхні підкладу дрібнокристалічні продукти осадження. До складу цих продуктів входять оксиди силіцію, натрію та незначна кількість  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , що свідчить про обмежений рух дисоційованих іонів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  під час ЕФО.

1. Агабеков Ю.В. *Электроракуумная техника и технология* // Труды постоянно действующего научно-технического семинара. – М., 2003. – С. 24–31. 2. Агабеков Ю.В., Сутырин А.М. *Несбалансированные магнетронные распылительные системы с усиленной ионизацией плазмы* // Труды научно-технического семинара “Электроракуумная техника и технология” (за 1997/98 гг.). – М., 1999. 3. Mendoza-López M.L., Avilés-Arellano L.M., Pérez-Robles J.F., Manzano-Ramirez A., Vorobiev Y.V., Pérez-Bueno J.J., *Mechanisms Involved in the Deposition of Coatings from Aqueous Colloidal Suspensions of Silica in an Electric Field, Inorganic Materials.* – 2005. – Vol. 41, no. 6. – P. 639–645. 4. Knot A., Kruger H.G., Selve S., Kups Th., Kern H., Spiess L. *Metal-ceramic composite layers on stainless steel through the combination of electrophoretic deposition and galvanic processes. Journal Chemistry and Materials Science.* – 2007. 42:4545-4551. 5. Y. Vakhula, B. Moskal, O. Kuntiyi, O. Bilan, “*Electrophoretic deposition of  $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$  colloidal system*” // *Chemistry & Chemical Technology.* – 2010. – Vol. 4. (in press).