

Я.І. Вахула, М.Я. Мацігін

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології силікатів

## СКЛОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМАХ $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ ТА $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ НА ОСНОВІ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ

© Вахула Я.І., Мацігін М.Я., 2006

Розроблено склади склоутворювальних колоїдних розчинів системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  та  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ . На основі градієнтної термообробки визначено температурні області склоутворення в зазначених системах за золь-гельтехнологією.

The result of investigations is an elaboration of glass-forming colloidal solutions of systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ . On the basis of gradient heating the temperature areas of glass-forming in the specified systems by sol-gel technology is determined.

**Постановка проблеми.** Золь-гельтехнологія відноситься до найбільш енергоощадних і перспективних технологій одержання скла. Використовуючи прийоми золь-гельтехнології, з одного боку, отримуємо можливість створювати дуже високий асортимент склоподібних матеріалів, покриттів, плівок. З другого, – відкривається можливість гнучко і технологічно просто керувати властивостями формувальних матеріалів.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** В [1, 2] вказується на можливість використання склопокриттів, одержаних полімеризацією розчинів для захисту металевих поверхонь від корозії. В результаті реакції полімеризації і поліконденсації отримано склопокриття із  $\text{SiO}_2$  на різних видах сталі. Авторами [3] на основі етоксиду силіцію, бутоксиду титану і пропоксиду цирконію одержано тонкі склоподібні плівки системи  $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$  завтовшки менше ніж 500 нм, які є корозійностійкими до дії гарячого розчину  $\text{NaOH}$ . Для короткочасного захисту металевих поверхонь використовуються не тільки силікатні, але і боратні покриття. В системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  розроблені склади скла, які є основою для титанових емалей з пониженою температурою топлення (до  $800^\circ\text{C}$ ) [4].

**Мета роботи** – встановити температурні області склоутворення в системах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  і  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  та вибрати оптимальний склад скла для формування покриттів за золь-гельтехнологією.

Основними компонентами під час приготування склоутворювальних колоїдних розчинів були тетраетоксисилан (ТЕОС), тетрабутоксититан (ТБТ), розчини натрію нітрату і борної кислоти.

Вміст  $\text{SiO}_2$  в межах 60–70 мас.% дає змогу отримати склопокриття, стійке до дії високих температур і агресивних середовищ. Іншим необхідним компонентом покриття є лужні оксиди, зокрема  $\text{Na}_2\text{O}$ , присутність яких забезпечує необхідну в'язкість під час формування склопокриття і заданий ТКЛР. При введенні до складу покриття  $\text{TiO}_2$  знижується в'язкість, підвищується кислотостійкість.  $\text{B}_2\text{O}_3$  є поверхнево-активним оксидом. Крім того, за високих температур  $\text{B}_2\text{O}_3$  знижує в'язкість скла.

Для розробки складу скла системи  $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$  використано метод [5], згідно з яким за основу були взяті евтектичні склади систем  $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  і  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . Якщо в першій системі брався до уваги евтектичний склад з мінімальною температурою топлення, то в другому – склад,

який за вмістом  $\text{Na}_2\text{O}$  забезпечував би відповідні технологічні властивості. В системі  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  такий склад відповідає вмісту  $\text{SiO}_2 = 43,1$  мас.% і  $\text{Na}_2\text{O} = 56,9$  мас.% ( $T_E = 1022$  °C (склад А)), а в системі  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$  цей склад відповідає вмісту  $\text{SiO}_2 = 89,5$  мас.% і  $\text{TiO}_2 = 10,5$  мас.% ( $T_E = 1550 \pm 4$  °C (склад Б)) [6]. Змінюючи початкове співвідношення між складами А і Б (20 : 80) через 10 %, отримано вісім вихідних складів в потрібній системі  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ , які наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Склади скла системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$

№ складу	Евтектичні склади		Вміст оксидів, мас.%		
	А	Б	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$
1	20	80	80.2	8.4	11.4
2	30	70	75.6	7.3	17.1
3	40	60	70.9	6.3	22.8
4	50	50	66.3	5.2	28.4
5	60	40	61.7	4.2	34.1
6	70	30	57.0	3.2	39.8
7	80	20	52.4	2.1	45.5
8	90	10	47.7	1.1	51.2

Під час формування склопокриттів у цій системі встановлено, що склади №1–2 нетехнологічні через високу температуру початку утворення скляного покриття (понад 900 °C), а склади №6–8 неприйнятні через низьку хімічну стійкість скла. В результаті досліджень склад №4 можна вважати оптимальним, що дає змогу одержати найбільш якісне покриття.

Враховуючи цей факт, на основі складу №4 (табл.1) системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  розраховано сітку складів скла зі змінною концентрацією  $\text{B}_2\text{O}_3$ , який вводився замість  $\text{Na}_2\text{O}$  від 1 до 7 мас.%. Склад скла цієї системи наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Склад скла системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$

Номер складу	Вміст оксидів, мас.%			
	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{B}_2\text{O}_3$
4	66,3	5,2	28,5	-
4a	66,3	5,2	27,5	1,0
4b	66,3	5,2	25,5	3,0
4c	66,3	5,2	23,5	5,0
4d	66,3	5,2	21,5	7,0

Для приготування розчинів заданих складів скла використовувалися прекуртори і сольові компоненти – допанти. Як прекурсор використовувався тетраетоксисилан (ТЕОС). Неорганічними допантами виступали розчини  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , гідролізований ТБТ.

Для проведення гідролізу ТБТ був розроблений оптимальний режим. Згідно з [7] найбільш стабільні і плівкоутворювальні властивості мають розчини ТБТ в бутанолі–1. Під час проведення експерименту готувались чотири розчини ТБТ у бутанолі–1 в масовому співвідношенні ТБТ: бутанол–1 – 1:0,5; 1:1; 1:1,5; 1:2. Під час одержання перших трьох розчинів утворюється біла напівпрозора суспензія із зваженими в ній дрібнодисперсними частинками. Під час розчинення ТБТ у бутанолі – 1 при співвідношенні 1:2 одержується жовтий прозорий розчин. Мольне співвідношення вода : ТБТ при гідролізі становить 3 : 1. В результаті одержано білу однорідну суспензію, що свідчить про якісно проведений гідроліз ТБТ.

Під час нанесення склоутворювальних колоїдних розчинів на нагріті до 450 °C сталеві пластини (сталь 08 КП) на поверхні металу осаджується сировинна суміш заданого складу у вигляді

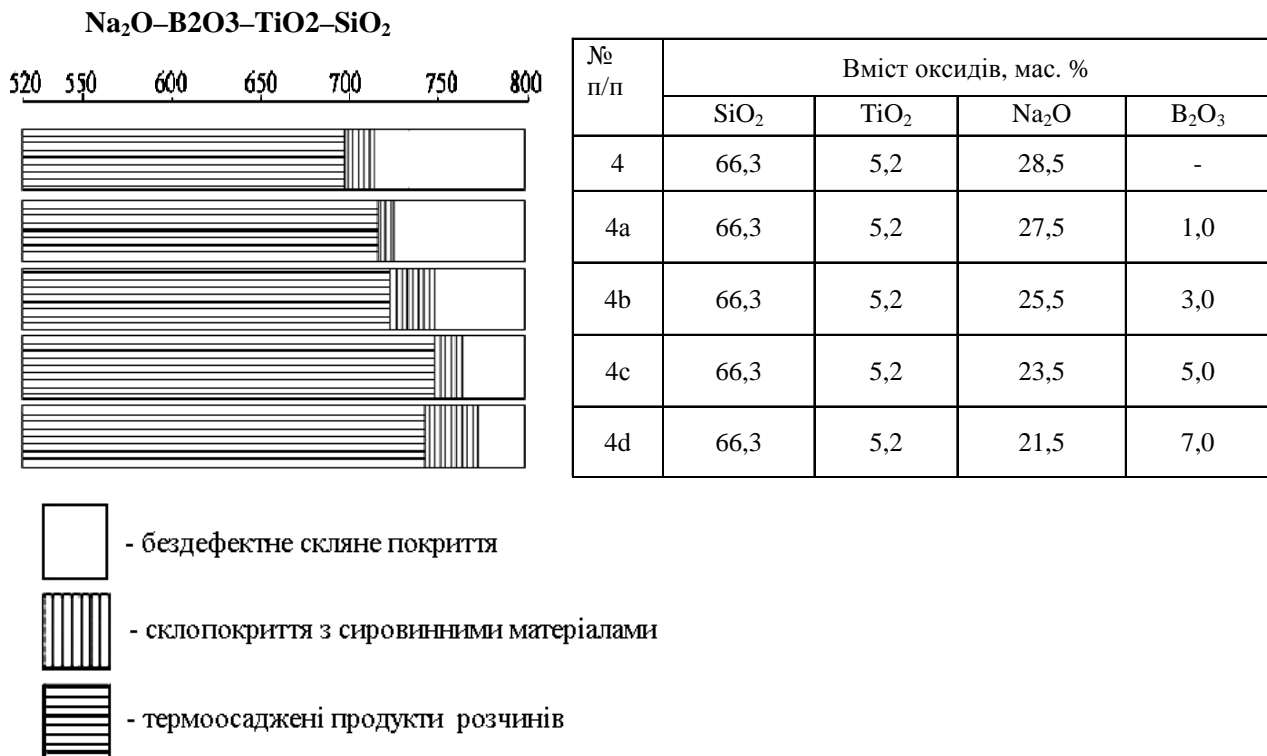
тонкодисперсного білого порошку. Для вивчення температурних інтервалів фазових перетворень продуктів термоосадження розчинів (сировинної суміші) використовувався метод градієнтної термообробки. Максимальна температура термообробки становила 800 °С.

Отримані дані дають змогу встановити багато температурних областей, характерних для досліджуваних складів (табл. 3): термоосаджені продукти розчинів; скляне покриття з включеннями сировинних матеріалів; бездефектне скляне покриття.

Як критерій вибору оптимального складу склопокриття вибрано температури  $t_1$  і  $t_2$ , що відповідають початку утворення області склоутворення з включеннями ( $t_1$ ), і ділянки з бездефектним склопокриттям ( $t_2$ ).

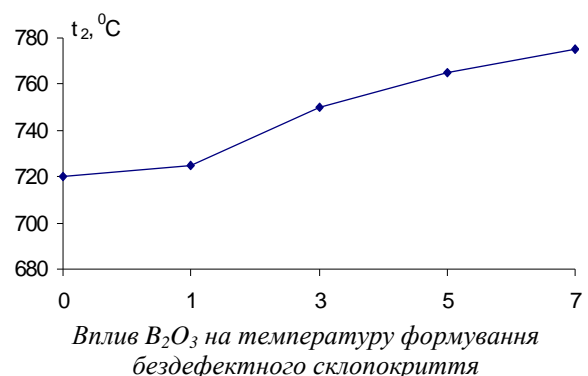
Таблиця 3

Дані досліджуваних зразків



Аналізуючи отримані результати в системі  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  (табл. 3), встановлено, що перші ділянки з ознаками скла мають місце за температури 700 °С. Збільшення вмісту  $\text{B}_2\text{O}_3$  за рахунок  $\text{Na}_2\text{O}$  приводить до підвищення температури появи скляної фази ( $t_1$ ). За мінімального вмісту  $\text{B}_2\text{O}_3$  (склад №4a) температура  $t_1$  становить 720 °С. За збільшення вмісту  $\text{B}_2\text{O}_3$  до 5 мас. % (склад №4c) температура  $t_1$  зростає до 750 °С. За вмісту  $\text{B}_2\text{O}_3$  7 мас. % (склад №4d) температура  $t_1$  практично не змінюється і становить 745 °С.

За вмісту  $\text{B}_2\text{O}_3$  1 мас.% (склад №4a) бездефектне скляне покриття спостерігається за температури  $t_2$ , що дорівнює 720 °С. З підвищенням вмісту  $\text{B}_2\text{O}_3$  температура  $t_2$  теж зростає і за максимального вмісту  $\text{B}_2\text{O}_3$  (7 мас. %) має найвище значення – 775 °С (див. рисунок). Однак слід зауважити, що в цьому випадку внаслідок зменшення в'язкості та поверхневого натягу за рахунок введення  $\text{B}_2\text{O}_3$ , спостерігається однорідне, суцільне і найбільш якісне покриття.



**Висновки.** Встановлено, що заміна  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{V}_2\text{O}_3$  поліпшує якість поверхні покриття, однак підвищує температуру процесу склоутворення. В результаті досліджень вибрано оптимальний склад скла для одержання корозійностійкого покриття, в якому вміст  $\text{V}_2\text{O}_3$  становить 7 мас.%. Температура початку ділянки з бездефектним покриттям становить  $720^\circ\text{C}$ .

1. Свидерский В.А., Клименко В.С., Клименко С.В. Исследование текстурных особенностей алкоксидных гелей диоксида кремния // Коллоидный журнал. – 1996. – Т. 58, № 3. – С. 395–397. 2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М., 1982. 3. Beier W., Frishat G.H. Chemical durability of  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$  glass films made from alkoxide solutions // Better Ceram. through Chem. III: 3rd Mater. Res. Soc. Symp., Reno, Nev., Apr. 5–9, 1988.– Pittsburgh (Pa), 1988. – P.817–822. 4 Білий Я.І., Пономарчук С.М., Наученко С.Ю., Кислична Р.І. Безфтористі титанові емалі / Вопросы химии и хим. технол. – 2003. – №5. – С. 25–28, 209, 221. 5. Зеленский А.И., Новикова Е.З. Изучение стеклообразования в системе  $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{LiO}_2$  // Стекло и силикатные материалы. – Минск, 1962. – С. 59–70. 6. Торопов К.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник 1. – Л., 1969. 7. Полифункциональные элементоорганические покрытия / Под общ. ред. чл.-кор. АН УССР А.А. Пащенко. – К., 1987.

УДК 666.942

Г.М. Коваль

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології силікатів

## ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ВИПАЛУ НА ВЛАСТИВОСТІ АНГІДРИТОВОГО В'ЯЖУЧОГО

© Коваль Г.М., 2006

**Досліджено вплив температури на кількість вільного вапна під час випалу фосфогіпсу. Наведено фізико-механічні властивості ангідритового в'язучого різного фазового складу.**

**The influence temperature on quantity of free CaO by burning phosphogypsum are investigated. The physico-mechanical characteristics anhydrite binding of all kinds phase compound are given.**

**Постановка проблеми.** На сучасному етапі розвитку будівельної індустрії виникає необхідність використання у виробництві будматеріалів дешевих та ефективних сировинних компонентів. Найперспективнішою у цьому плані є техногенна сировина, що включає промислові відпадки і побічні продукти, в тому числі і фосфогіпс, багатотоннажний продукт хімічної промисловості [1].

Проблема утилізації фосфогіпсу набуває все більшої актуальності як з економічного, так і з екологічного погляду, оскільки відвали фосфогіпсу займають великі площі орних земель та забруднюють довкілля. Очищення та термічне оброблення фосфогіпсу, які необхідні для переведення дигідрату сульфату кальцію в активний напівгідрат, істотно ускладнює технологічний процес, підвищує енергетичні затрати, призводить до утворення значної кількості шкідливих викидів. В результаті цього проблема розробки раціональної технології з одержання гіпсових в'язучих із фосфогіпсу залишається актуальним завданням для технологів.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Розроблено та досліджено багато способів отримання гіпсових в'язучих на основі фосфогіпсу і є значні досягнення в цьому напрямку. Розроблені технології, як правило, пов'язані з глибоким очищенням термічним обробленням фосфогіпсу для переведення дигідрату сульфату кальцію в активний напівгідрат – будівельний гіпс, який характеризується невисокими фізико-механічними показниками. Разом з тим вже сьогодні в будівництві починають широко використовуватись високотемпературні гіпсові в'язучі – ангідрит та естріх-гіпс.

**Мета роботи** – оптимізація температурного режиму випалу фосфогіпсу, отримання естріх-гіпсу та дослідження його властивостей.