

Температура пом'якшення за Літтлтоном визначається при в'язкості $10^{7,6}$ Пз, а дилатометрична температура пом'якшення – при в'язкості 10^{11} – 10^{12} Пз.

Оцінка легкотопкості скел, запропонована різними авторами [2, 5], показала, що склади скел № 2, 3, 4 є більш легкотопкими порівняно зі склом №1. Для скел № 3, 4 розрахункові значення легкотопкості є однаковими, однак температура пом'якшення за Літтлтоном і дилатометрична показують значне зменшення легкотопкості, що згідно із табл. 1 можна пояснити збільшенням вмісту V_2O_3 . Однак, враховуючи значення дилатометричної температури пом'якшення та температури пом'якшення за Літтлтоном, скло № 2 є більш легкотопким при найнижчій собівартості 1 кг шихти, при цьому воно має гіршу хімічну стійкість. У зв'язку з цим скло № 2 можна рекомендувати для інших цілей за умови покращання хімічної стійкості, наприклад термохімічною обробкою.

1. Яцишин И.Н., Шевченко В.В., Горбай З.В. Повышения прочности листового стекла // Стекло и керамика. – 1974. – № 8. – С. 6–7. 2. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. – М., 1970. – 144 с. 3. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситалов. – М., 1970. – 510 с. 4. Безбородов М.А. Вязкость силикатных стекол. – Минск, 1957. – 352 с. 5. Даувальтер А.Н. Хрустальные цветные и опаловые стекла. – М., 1957. – 235 с.

УДК 666.293:666.11.01

Я.І. Вахула, А.С. Романів

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

КРИСТАЛІЗАЦІЯ ТОНКИХ СКЛОПОКРИТЬ НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛУ

© Вахула Я.І., Романів А.С., 2001

На основі скла системи $Li_2O - K_2O - BaO - Al_2O_3 - V_2O_3 - SiO_2$ одержано склокристалічне покриття на металі за розчиною технологією. Досліджено кристалізацію в середовищі атмосферного і вологого повітря. Вивчені мікроструктура, фазовий склад і властивості склокристалічних покриттів.

Glass-crystalline coating for metal was obtained by solution technology from $Li_2O - K_2O - BaO - Al_2O_3 - V_2O_3 - SiO_2$ system. The process of crystallization in atmosphere and moist air was researched. Microstructure, phase composition and properties of glass-crystalline coatings were investigated.

Склокристалічні покриття, завдяки підвищеним електричним, термомеханічним властивостям, абразивній стійкості є перспективними для виробів, що експлуатуються в умовах підвищених температур, механічних навантажень, а також електроізоляції багатьох металів і сплавів. Одним із перспективних напрямків досліджень є одержання склокристалічних покриттів за енергоощадною розчиною технологією.

Метою цієї роботи було дослідження особливостей процесу кристалізації склопокриттів на металевому підкладі, одержаних з силікатних розчинів на основі літійового, калійового

розчинного скла і водорозчинних солей, дослідження впливу середовища на кристалізацію і властивості покрить.

У цій роботі синтезовано скло в системі $\text{Li}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ для одержання склокристалічних електроізоляційних покрить при вмісті (мол. %): Li_2O 6–7; K_2O 6–7; BaO 5–15; Al_2O_3 – 5; B_2O_3 5–18; SiO_2 58–65.

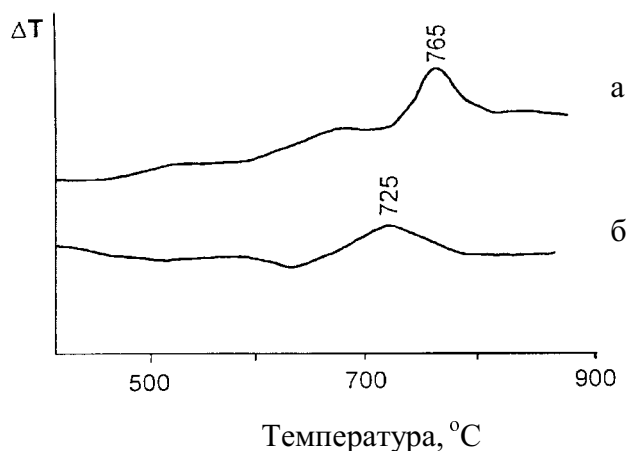
Для отримання склопокрить застосовували розчинову технологію із використанням силікатних колоїдних розчинів. Особливістю розроблених розчинів є використання як основних компонентів суміші літійового ($M = 4-6$) і калійового ($M = 3,5$) розчинного скел. Для запобігання гелеутворення експериментально встановлено оптимальну концентрацію розчину і порядок зливання компонентів. Одержані стійкі до гелеутворення розчини із робочою в'язкістю $\eta = 1,6-2,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, концентрацією 4–6 % і $\text{pH} = 7,0-8,5$.

Для одержання склопокрить силікатний колоїдний розчин напилювався на нагріту до $t = 550-600 \text{ }^\circ\text{C}$ поверхню металу (сталь X18H10T). У результаті термоосадження на підкладі утворюється дисперсний порошок, що складається із оксидів Li_2O , K_2O , Al_2O_3 , B_2O_3 , безводного нітрату барію і аморфного SiO_2 [1]. Температура формування покриття – $850 \text{ }^\circ\text{C}$, тривалість обтоплення – 3 хв. Товщина склопокриття становить 80–100 мкм і легко регулюється створенням відповідного шару продуктів термоосадження, а саме – часом напилення. Оптимальний час напилення становить 300–250 с. Подальший етап технології склопокриття передбачає теплову обробку – кристалізацію.

Кристалізаційна здатність склопокриття вивчалась за допомогою ДТА і електронної мікроскопії, а фазовий склад визначався РФА.

Встановлено, що збільшення вмісту BaO до 15 мол. % підвищує здатність склопокриття до кристалізації. Для порівняння кристалізаційної здатності паралельно досліджувалось скло, одержане з шихти і розчину.

Як показали результати досліджень, характер кристалізації обидвох скел має суттєві відмінності. Термограми скел (див. рисунок), одержаних із розчину і шихти, показали, що кристалізація характеризується невеликою інтенсивністю і пік екзотермічного ефекту скла, синтезованого з шихти, є більш виразним, однак температура його максимуму на $40 \text{ }^\circ\text{C}$ вища, порівняно із склом, синтезованим із розчину.



Криві ДТА порошоків скла одержаного із:
а – шихти; б – силікатного колоїдного розчину

Кристалізацію склопокрить здійснювали в режимі охолодження при температурі екзотермічного ефекту (725 °С). Термообробка при цій температурі протягом 1 год приводить до утворення тонких голкоподібних кристалів завдовжки 3–5 мкм. Збільшення тривалості термообробки до 5 год викликає кристалізацію у вигляді густої сітки кристалів призматичної форми розміром 5–10 мкм.

Інтенсивність кристалізації поверхні скла збільшується при використанні кисню, причому вологість значно підвищує цей ефект [2]. Для збільшення кількості кристалів у поверхневому шарі термообробку здійснювали в середовищі вологого повітря ($W = 80\%$). Витримування при вказаній температурі протягом 2 год дає змогу одержати покриття із більшим ступенем закристалізованості, ніж в середовищі атмосферного повітря протягом 5 год. Розмір кристалів не перевищує 10 мкм.

За результатами рентгенофазового аналізу встановлено, що при кристалізації скла досліджуваної системи при температурі 725 °С, відбувається утворення кристалічної фази – силікату барію ($Ba_5Si_8O_{21}$).

Оптимальний режим формування склокристалічного покриття на поверхні металу здійснювався у такій послідовності:

- нанесення силікатного розчину на нагріту поверхню до 550 °С протягом 250 с до одержання шару склопокрить 80–100 мкм;
- нагрівання до 900 °С і витримка 5 хв;
- охолодження в середовищі вологого повітря до 725 °С і витримка протягом 2 год.

Для порівняння в таблиці наведені властивості склоподібного, а також склокристалічного покриття, одержаного в середовищі атмосферного і вологого повітря.

Властивості покриття

Властивості	Скло-покрить	Склокристалічне покриття одержане	
		на повітрі	в середовищі вологого повітря
Хімічна стійкість (втрата маси в 4 % CH_3COOH), мг/(см ² ·год)	0,6	0,3–0,2	0,21–0,17
Термостійкість, °С	430	600	650
Діелектрична проникність при 1кГц, 20 °С	10	9,5	8,5
Питомий об'ємний опір при 20 °С, Ом·м	$3,3 \cdot 10^{10}$	$2,4 \cdot 10^{12}$	$5,2 \cdot 10^{12}$
Товщина склопокрить, мкм	80–100	80–100	80–100
Тангенс кута діелектричних втрат	$83 \cdot 10^{-4}$	$63 \cdot 10^{-4}$	$55 \cdot 10^{-4}$

Отже, розроблена технологія дає змогу одержати на поверхні металу суцільне склокристалічне покриття з високими експлуатаційними властивостями, перспективне для використання в мікроелектроніці.

Ефективним способом покращення властивостей склопокрить є поверхнева кристалізація, інтенсифікована використанням середовища вологого повітря під час термообробки.

1. Яцишин И.Н., Вахула Я.И., Васильчук В.А. Фазовые превращения силикатных продуктов, полученных термоосаждением из растворов // Журн. прикл. химии. – 1997. – Т. 70. – № 3. – С. 520–522. 2. Вахула Я.И. Влияние газовой среды на кристаллизацию поверхности стекла // Стекло и керамика. – 1999. – № 5. – С. 12–14.