

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДІВ ЗАХИСНИХ СКЛОПОКРИТЬ ДЛЯ СТАЛІ НА ОСНОВІ РІДКОГО СКЛА

© Васійчук В.О., Вахула Я.І., 2004

У результаті досліджень розроблено склади силікатних колоїдних розчинів (СКР) на основі натрієвого і калієвого рідкого скла. Вивчення умов отримання стійких СКР показало, що існують граничні значення концентрацій компонентів СКР.

На основі даних градієнтної термообробки розроблено оптимальні режими отоплення склопокрить на основі СКР різних складів.

The result of investigations is an elaboration of glass-forming colloidal solutions (GCS) based on sodium and potassium soluble glasses. The study of the external values of GCS components.

On the basis of data gradient heating, the optimal regimes of placing and partial melting of glass coatings based on GCS of different compositions are elaborated.

Постановка проблеми. Скловидні і склокристалічні покриття (емалі) значною мірою підвищують довговічність і якість великої кількості різноманітних виробів і деталей обладнання з металу, скла і кераміки.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одним з ефективних методів формування склопокрить на поверхнях різної природи є осадження з розчинів, які містять склоутворюючі компоненти, з наступною термообробкою. Основним і найбільш важливим етапом цієї технології є отримання стійких до гелеутворення силікатних колоїдних розчинів (СКР), переважно на основі органічних сполук силіцію (наприклад, ТЕОС), алюмінію, бору та ін., які після нанесення і отоплення утворюють суцільне склопокриття [1, 2, 4]. Під час приготування таких розчинів виникають проблеми з отриманням колоїдної складової SiO_2 . Гідроліз ТЕОС – трудомісткий і тривалий процес, що значно ускладнює весь технологічний цикл. У зв'язку з цим, в роботі проведено дослідження із заміни традиційної сировини – ТЕОС на більш дешеву та недефіцитну.

Мета роботи. Одержання захисних склопокрить для сталі зі силікатних колоїдних розчинів на основі натрієвого і калієвого рідкого скла.

Як основні компоненти, під час синтезу СКР застосовувалось натрієве (модулів 3; 3,5; 4) і калієве (модулів 2; 2,5; 3) рідке скло з концентрацією 0,3 моль. Крім цього, використовувався алюмінат натрію і борна кислота [3]. Для надання необхідних технологічних характеристик покриттям (легкотопкість, адгезія) до складу розчинної системи $\text{R}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 - \text{Na}_n[\text{Al}(\text{OH})_m] - \text{H}_3\text{BO}_3$, тобто СКР, додатково вводились солі, що містять оксиди-компоненти скла (до 3 мас. % в перерахунку на склад скла). Попередньо визначено, що розчини KMnO_4 , NaH_2PO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KH_2PO_4 , $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_3)_6]$ не взаємодіють з основними компонентами досліджуваної системи (рідким склом, алюмінатом натрію і борною кислотою) з утворенням нерозчинних сполук. Експериментально встановлено, що критичний вміст компонентів СКР (солеміст) повинен становити 3–6 %. При зростанні концентрації відбувається коагуляція або гелеутворення, зменшення так званого часу “життя” СКР. Однак на отримання стійких (з тривалим часом “життя”) СКР впливає і такий нехімічний фактор, як порядок зливання компонентів розчинів. За результатами експерименту визначений оптимальний порядок зливання складових силікатного колоїдного розчину. Визначено, що термін придатності (час “життя”) СКР, тобто час, за який СКР переходить в гелеподібний стан (в'язкість більше 10 Па·с), залежить від складу СКР (див. таблицю).

**Області фазових перетворень
продуктів термоосадження силікатних колоїдних розчинів на основі розчинного скла**

Температура, °С
900 850 800 750 700 650 600



№ з/п	Склади склопокрить, мол. %						Час "життя" СКР, доби
	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	
1	72,2	26,0	1,1	–	0,6	–	4
2	71,3	23,1	4,2	–	1,3	–	6
3	66,4	30,0	1,1	–	2,5	–	2
4	69,3	22,2	4,2	3,7	0,6	–	5
5	71,6	23,2	1,1	3,5	0,6	–	3
6	70,1	25,8	1,1	1,8	1,2	–	2
7	71,7	20,5	3,0	3,6	1,2	–	4
8	67,5	24,9	1,1	5,3	1,2	–	3
9	66,9	24,8	1,7	5,4	1,2	–	3
10	72,5	21,1	3,0	1,8	1,6	–	4
11	63,3	29,5	1,1	3,6	2,5	–	2
12	52,0	13,1	18,1	14,8	2,0	–	10
13	51,4	9,9	18,8	15,3	2,1	2,5	7
14	51,5	9,6	17,2	19,7	2,0	–	10
15	47,1	10,7	18,9	20,2	2,1	1,0	7
16	43,9	18,4	14,6	19,7	3,4	–	9
17	42,8	11,6	17,1	25,1	3,4	–	8
18	46,1	16,4	16,2	15,3	3,5	2,5	9



– термоосажені продукти СКР (сировинна суміш) (область I);



– скловидне покриття з твердими шихтовими вкрапленнями (область II);



– скловидне покриття з газовими вкрапленнями (область III);



– бездефектне склопокриття, що нерівномірно розтікається по поверхні сталюого підкладу (область IV);



– бездефектне склопокриття з рівномірно отопленою поверхнею (область V)

При нанесенні СКР пульверизацією на нагріті до 200...400 °С сталеві пластини (сталь 08 КП) на поверхні металу осаджується сировинна суміш (шихта), заданого складу, у вигляді тонкодисперсного білого порошку.

З метою вивчення температурних інтервалів фазових перетворень продуктів термоосадження СКР (сировинної суміші) використовувався метод градієнтної термообробки (див. таблицю). Основними чинниками, які надалі впливали на вибір оптимального складу склопокриття, були:

- температура (t_1) початку появи склофази (область II);
- температура (t_2) початку появи якісного скла (область V);
- стан склопокриття наявність дефектів, рівномірність і суцільність отопленого шару (див. таблицю);
- час життя СКР [5].

Аналізуючи отримані результати (див. таблицю), можна зробити висновок, що однозначно оцінити вплив окремих компонентів на температурні області появи склофази (область II) і якісного склопокриття (область V) – важко. У складів на основі натрієвого рідкого скла (склади № 1–11) з високим вмістом SiO_2 (склади № 1–3) за відсутності B_2O_3 початок області II зсувається в бік високих температур і має найбільше значення ($t_1 = 750$ °С) (склад № 3). Позитивний вплив на зниження температур t_1 і t_2 має заміна Na_2O на K_2O (до 4 мол. %). Для складу N2 поява склофази спостерігається вже при 665 °С, а область якісного бездефектного склопокриття (V) – при температурі 805 °С. Збільшення кількості Al_2O_3 за рахунок SiO_2 не викликає радикальних змін у розміщенні і характері досліджуваних областей (II і V). Проте склопокриття складу № 6–11 мають більшу кількість газових вкраплень в тому самому температурному інтервалі, що й склопокриття № 1, 4, 5. Це пов'язано зі зростанням в'язкості скла при збільшенні вмісту Al_2O_3 до 1,2 та B_2O_3 до 5,4 мол. %.

Введення до складу склопокриття B_2O_3 , в цілому, є позитивним фактором, який впливає не тільки на зниження температур t_1 і t_2 , але й на підвищення якості покриття (здатність утворювати суцільний рівномірно отоплений шар на поверхні підкладу). Найбільшою легкоотопкістю характеризуються склади № 4 і № 5 ($t_1 = 630$ – 640 °С), з вмістом B_2O_3 3,5–3,7 мол.%. Введення більшої кількості борного ангідриду (склади № 8, 9) істотно не впливає на значення температури t_2 , проте дещо зміщується в область низьких температур значення t_1 . Слід відмітити тенденцію, яка спостерігається для високосиліційових складів склопокрить, одержаних з СКР на основі натрієвого рідкого скла. Область (V) якісного бездефектного склопокриття для всіх складів починається у вузькому інтервалі температур ($t_2 = 780$ – 820 °С) і мало залежить від вигляду і кількості введених модифікаторів склопокриття (Al_2O_3 , B_2O_3). Однак заміна Na_2O на K_2O до 4 мол. % і присутність в покритті 3,5–5,4 мол. % B_2O_3 приводить до розширення області V і зниження температур t_1 і t_2 .

Результати термообробки продуктів термоосадження СКР на основі калієвого рідкого скла (склади № 12–18) мають певні відмінності від наведених вище. Одержані склопокриття характеризуються більшою легкоотопкістю – область появи склофази (II) для складів № 15–18 починається вже за температури $t_1 = 620$ – 635 °С. Найбільший вплив на значення температур t_1 і t_2 має B_2O_3 . При однаковому вмісті оксидів алюмінію і калію (склади № 12–15) і при збільшенні B_2O_3 з 15 до 20 мол. %, значення температури t_2 зменшується до 60 °С. Введення до складу покриття P_2O_5 за рахунок Na_2O і SiO_2 (склади № 13, 15, 18) дещо зменшує температуру появи склофази (область II), однак розміщення області якісного бездефектного скла (V) залишається майже незмінною. Введення додаткової кількості 3,5 мол. % Al_2O_3 (склади № 16–18) за рахунок SiO_2 приводить до зсування області V в бік високих температур ($t_2 = 815$ – 825 °С).

Вищенаведений аналіз областей фазових перетворень продуктів термоосадження СКР свідчить, що у випадку високосиліційових складів (№ 1–11) присутність борного ангідриду позитивно впливає на формування склопокрить, зменшуючи температуру появи області якісного скла (V). Поряд з тим, підвищена концентрація H_3BO_3 (до 10 %) в складі СКР зменшує час його “життя” (залежно від складу) на 1–2 доби, тобто прискорює гелеутворення (склади № 8–9). Оксид алюмінію значно збільшує температуру t_2 і тому введення його до складу склопокрить більше ніж 2,5 мол. % є недоцільним. Для забезпечення необхідної хімічної і термічної стійкості склопокрить вміст лугів, не повинен перевищувати 30–32 мол. % [6].

Висновки. Враховуючи результати досліджень всіх показників, згідно з якими вибирався оптимальний склад, за основу жаро- і хімічностійкого склопокриття для металевих поверхонь вибрані склади № 7–9, модифіковані активаторами зчеплення і наповнювачами, а склади № 14–15 – для отримання захисних атмосферостійких склопокрить.

1. Айлер Р. Химия кремнезема. Т. 2. – М.: Мир, 1982. – 1127 с. 2. Борисенко А.И., Николаева Л.В. Тонкие стеклоэмалевые и стеклокристаллические покрытия. – Л.: Наука, 1980. – 83 с. 3. Вахула Я.И., Яцишин И.Н., Васийчук В.А., Романив А.С., Семчук О.Р. Особенности получения стеклообразующих коллоидных растворов на основе жидкого стекла для синтеза стеклопокрытий // Журн. прикл. хим. – 2001. – Т. 74, вып. 12. – С. 1930–1933. 4. Yashchyshyn I.M., Vakhula Ya.I., Vasiytchouk V.O. Glass Vitreous Coating Derived from Water-Soluble Silicates by Zol-Gel Technology // Proc. International Conf. “Fundamentals of Glass Science and Technology”, Vaxjo (Sweden). – 1997. – P. 181–186. 5. Яцишин И.Н., Вахула Я.И., Васийчук В.А. Фазовые превращения силикатных продуктов, полученных термоосаждением из растворов // Журн. прикл. хим. – 1997. – Т. 70. – № 3. – С. 520–522. 6. Петцольд А., Пешман Г. Эмаль и эмалирование: Справочник. – М.: Металлургия, 1990. – 573 с.

УДК 666.942

Я.Б. Якимечко, Г.М. Баранець, М.П. Волошин
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ВПЛИВ НЕГАШЕНОГО ВАПНА НА ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОФАЗНИХ ГПСОВИХ В'ЯЖУЧИХ

© Якимечко Я.Б., Баранець Г.М., Волошин М.В., 2004

Наведено технологічні властивості та досліджено деформаційні процеси під час гідратації гіпсових в'язучих з додатками меленого негашеного вапна.

The technological characteristics are given and deformation processes are investigated during hydration of gypsum binding materials with additions of quick lime.

Постановка проблеми. Гіпсові в'язучі широко використовуються в практиці будівництва, зокрема для виготовлення сухих будівельних сумішей. У деяких випадках необхідно мати в'язучі зі спеціальними властивостями: підвищеною твердістю, водостійкістю та тріщиностійкістю. Надання цих властивостей гіпсовим в'язучим можливе при використанні багатофазних гіпсових композицій та додатків, що утворюють стійкі хімічні сполуки.

Гіпс, одержаний при температурах вище ніж 600 °С (високовипалений гіпс), має комплекс позитивних властивостей, які доцільно використати під час синтезу нових складів сухих сумішей. Використання активаторів твердіння (сульфатів лужних металів та оксиду кальцію) сприяє утворенню міцної кристалічної структури. Для підвищення механічної міцності на ранніх стадіях твердіння доцільно у склад таких композицій вводити будівельний гіпс.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Технічні властивості гіпсових розчинів залежать, в основному, від якості гіпсового в'язучого, оскільки його вміст у сухих сумішах становить 70–90 %, а частка заповнювача невелика. Тому при розробленні рецептур сухих будівельних сумішей на гіпсовому в'язучому необхідно використовувати високоякісні гіпсові компоненти [1]. Велике значення при виготовленні гіпсових композицій мають функціональні добавки, які в невеликих кількостях (до 2–3 %) покращують їх фізико-механічні властивості [2]. На сьогоднішній день велике місце серед нових гіпсових в'язучих займає багатофазний гіпс, який може складатись з декількох модифікацій гіпсу [3].