

**Висновки.** Характер залежності теплоти змочування каоліну від температури випалу доводить, що основними центрами приєднання води дегідратованим каолінітом є координаційно ненасичені іони алюмінію метакаолінітової фази, збільшення кількості яких в інтервалі 600...800 °С викликає підвищення гідрофільності. Структурна перебудова в області екзотермічного ефекту метакаолініту в муліт з переходом частини іонів алюмінію з четвертої в шестерну координацію приводить до різкого зменшення активності випаленого матеріалу щодо дії води.

1. Овчаренко Ф.Д. *Гидрофильность глин и глинистых минералов.* – К.: Изд-во АН УССР, 1961. – 292 с. 2. Пона М.Г. *Получение фасадных плиток повышенной морозостойкости из масс на основе полукислых тугоплавких и легкоплавких глин.*: Автореф. дис. ...канд. техн. наук. – К., 1983. –17 с.

УДК 666.293:666.11.01

Я.І. Вахула, А.С. Романів\*, В.В. Кочубей\*\*

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології силікатів,

\* кафедра техногенно-екологічної безпеки,

\*\* кафедра фізичної та колоїдної хімії

## КРИСТАЛІЗАЦІЯ СКЛА СИСТЕМИ $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO--K}_2\text{O--Li}_2\text{O}$ , ОДЕРЖАНОГО ТЕРМООБРОБЛЕННЯМ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ

© Вахула Я.І., Романів А.С., Кочубей В.В., 2004

Досліджено кристалізаційну здатність скла системи  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO--K}_2\text{O--Li}_2\text{O}$ , одержаного з розчинів залежно від хімічного складу. Здійснено оцінку впливу каталізаторів та природи шихти на кристалізаційну здатність.

The glass crystallization ability of  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO--K}_2\text{O--Li}_2\text{O}$  system received from solutions in dependence of chemical composition was investigated. The valuation of catalyzators influens and mixture nature on crystallization ability was conducted.

**Постановка проблеми.** Для зберігання високих значень електроізоляційних, термомеханічних властивостей, абразивної та хімічної стійкості поверхонь багатьох матеріалів, що експлуатуються в умовах підвищених температур та механічних навантажень, використовують склокристалічні покриття [1].

В умовах дефіциту паливно-енергетичних ресурсів важливою є проблема радикального зниження енерговитрат під час синтезу слоподібних та склокристалічних матеріалів. Одним із перспективних методів одержання таких покриттів є енергоощадна розчинова та золь-гель технології [2, 3].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** На основі одержаних результатів [4] встановлена можливість отримання багатокомпонентних силікатних колоїдних розчинів на основі літійово-калієвого рідкого скла. Для одержання скла з електроізоляційними властивостями вибрано дволужну силікатну систему. Вміст оксидів в досліджуваному склі становить (мол. %):  $\text{SiO}_2$ –58–65;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –5;  $\text{B}_2\text{O}_3$  5–18;  $\text{BaO}$  5–15;  $\text{K}_2\text{O}$  5–10;  $\text{Li}_2\text{O}$  6–10.

Присутність у склі двох лужних оксидів  $\text{Li}_2\text{O}$  та  $\text{K}_2\text{O}$ , а також  $\text{BaO}$  дає змогу підвищити електроізоляційні властивості, хімічну стійкість[5].

**Мета роботи.** Дослідження впливу хімічного складу, каталізаторів кристалізації, природи шихтової суміші на кристалізаційну здатність скла системи  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO--K}_2\text{O--Li}_2\text{O}$  і визначення оптимального складу для одержання склокристалічного електроізоляційного покриття.

Синтез скла здійснювався з синтетичної шихти, одержаної сушінням суспензій, в електричній печі при температурі 950 °С протягом 1 год.

Кристалізаційна здатність скла вивчалась за допомогою методу стабільного падіння температур в градієнтній печі, ДТА та електронної мікроскопії, а фазовий склад продуктів кристалізації визначався РФА. Кристалізація скла здійснювалась в градієнтній печі протягом 2 год.

Результати термооброблення показали, що збільшення вмісту ВаО з 5 до 10 мол. % за рахунок  $B_2O_3$  призводить до появи поверхневої кристалізації у вигляді окремих ділянок в інтервалі температур 690...700 °С. При збільшенні вмісту ВаО до 15 мол. % спостерігається кристалізація поверхні при 660 °С у вигляді тонкої плівки, а при 740...820 °С – у вигляді поверхневої кірки з частковим розповсюдженням в об'ємі. Отже, збільшення вмісту ВаО (до 15 мол. %) за рахунок  $B_2O_3$  призводить до підвищення кристалізаційної здатності скла при вмісті  $SiO_2$  в межах 58–61 мол. %.

Згідно з одержаними кривими ДТА кристалізація досліджуваних скел відбувається в температурному інтервалі від 530...670 °С (область ендоефектів) до 690...770 °С (область екзоэффектів) (рис. 1).

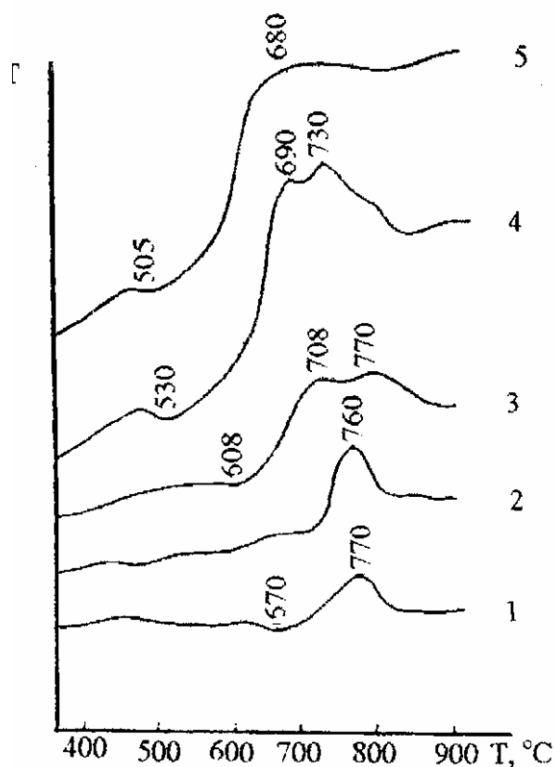


Рис. 1. Криві ДТА скла системи  $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-BaO-K_2O-Li_2O$  з вмістом ВаО та  $SiO_2$  (мол. %) :  
1–10 та 65; 2–15 та 61; 3–15 та 60;  
4–15 та 58; 5 – скло 4 (з кристалічної шихти)

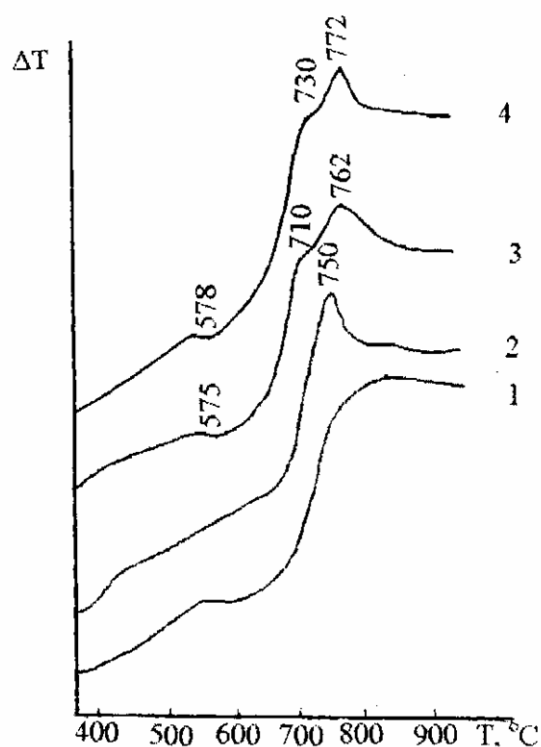


Рис. 2. Криві ДТА скла 4 з каталізатором:  
1 – 0,25 %  $MoO_3$ ; 2 – 0,5 %  $MoO_3$ ;  
3 – 0,5 % F; 4 – 1,0 % F

Як показали результати ДТА, із збільшенням вмісту ВаО за рахунок  $SiO_2$  температура ендоефекту зменшується від 670 до 530 °С. Разом з тим збільшується інтенсивність екзотермічного ефекту. Для скла № 1 спостерігається незначний екзотермічний ефект, що свідчить про низьку схильність до кристалізації. Одночасно із збільшенням інтенсивності піків спостерігається зниження температури екзоэффекту з 770 до 690 °С.

На кривій ДТА скла № 2 відбувається слабоінтенсивний екзоэффект в інтервалі температур 750...780 °С з максимумом при 760 °С. Такий характер кривої свідчить про низьку кристалізаційну здатність даного скла.

Термограма скла № 3 має дещо відмінний характер. На кривій ДТА спостерігається розмитий ендоефект малої інтенсивності при 608 °С, а також два екзоэффекти при 708 і 770 °С. Такий характер екзоэффектів свідчить, що кристалізація відбувається з поверхні.

На кривій ДТА скла №4 спостерігається один виразний ендоефект в інтервалі температур 480...560 °С з мінімумом при 530 °С і два інтенсивні екзоэффекти при 690 і 730 °С, що свідчить про кристалізацію двох фаз або про перекристалізацію першої. Можна стверджувати, що ріст кристалів цього скла відбувається у вузькому температурному інтервалі при значній швидкості.

Аналіз одержаних кривих ДТА дає змогу стверджувати, що скло всіх досліджуваних складів характеризується невисокою кристалізаційною здатністю. Найвищу кристалізаційну здатність має скло № 4, яке вибрано для формування склокристалічного електроізоляційного покриття (мол. %): 58–SiO<sub>2</sub>; 5–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 8–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 15–BaO; 7–K<sub>2</sub>O; 7–Li<sub>2</sub>O.

Слід відмітити, що кристалізаційна здатність скла приведенного складу в присутності каталізаторів кристалізації (F<sup>-</sup>, MoO<sub>3</sub>) підвищується незначно. Більше того, температура термоэффектів в цьому випадку зміщується в область вищих температур на 30...80 °С (рис. 2). Тому застосування цих каталізаторів кристалізації можна вважати недоцільним.

Скло, одержане за розчиноюю та золь-гель-технологією, характеризується високою однорідністю структури. Для підтвердження цього, скло № 4 варили з кристалічних складових. Однорідність одержаних скел оцінювали на основі ДТА.

Як видно з кривих ДТА (рис. 1), кристалізаційна здатність скла, синтезованого з розчину, є значно нижча. Відкидаючи можливість утворення інших структурних груп в склі можна вважати, що це явище викликано тільки його високооднорідною будовою без наявності мікрогруп, які ініціюють кристалізацію.

Термообробленням склопокриття при температурі екзоэффекту (730 °С) протягом 30 хв викликає утворення кристалів силікатів барію Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> і Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>8</sub> розміром 2–6 мкм із високим ступенем закристалізованості (рис. 3).

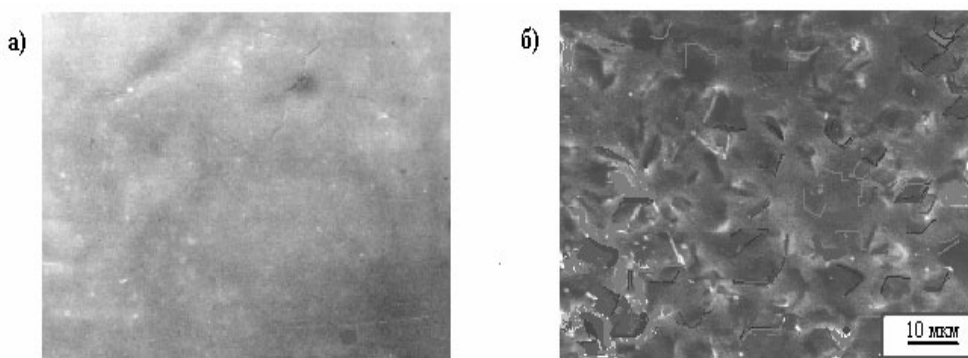


Рис. 3. Мікрофотографії склоподібного (а) і склокристалічного (б) покриття

**Висновки.** Дослідження кристалізаційної здатності за допомогою методу стабільного падіння температур в градієнтній печі і ДТА показали, що скло досліджуваної системи характеризується малою кристалізаційною здатністю. Позитивним чинником для підвищення кристалізаційної здатності є збільшення вмісту BaO до 15 мол. %. Введення в склад скла цієї системи каталізаторів кристалізації – MoO<sub>3</sub> та F<sup>-</sup> не сприяє зростанню кристалізаційної здатності. За результатами досліджень вибрано оптимальний склад скла для одержання на поверхні металу суцільного склокристалічного покриття, перспективного для використання в мікроелектроніці.

1. Бобкова Н.М. *Стеклоэмали в электронной промышленности // Стекло и керамика.* – 1995. – № 5. – С. 5–9. 2. Дорохова Л.Б. *Основные методы получения диэлектрических стекловидных пленок для микроэлектроники // Неорганические диэлектрики в электрической технике.* – М., 1984. – С. 12–21. 3. Лозовская И.М., Морозова М.Ю., Попович Н.В. *Получение стекловидных покрытий по металлам золь-гель методом // Стекло и керамика.* – 1995. – № 8. – С. 25–28. 4. Вахула Я.І., Романів А.С. *Кристалізація тонких склопокрить на поверхні металу // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка".* – 2001. – № 426. – С. 34–36. 5. Яцишин Й.М. *Технологія скла: В 3 ч. – Ч. 1: Фізика і хімія скла.* – Львів: Вид-во Нац. ун-ту "Львівська політехніка", 2001. – 188 с.