

– P. 120 – 126. 2. *Hannink R.H.J.* Transformation toughening in zirconia - containing ceramics / *R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle* // J. Amer. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83, № 3. – P. 461 – 487. 3. *Прохоров И.Ю.* Стабильность конструкционных материалов на основе ZrO_2 / *И.Ю. Прохоров, Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко* // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. – № 6. – С. 2 – 11. 4. *Дубок В.А.* Биокерамика – вчера, сегодня, завтра / *В.А. Дубок* // Порошковая металлургия. – 2000. – № 7/8. – С. 69 – 87. 5. *Прохоров И.Ю.* Холодное изостатическое прессование как способ получения высокопрочных керамических материалов на основе ZrO_2 / [*И.Ю. Прохоров, Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко и др.*] // Огнеупоры и техническая керамика. – 1997. – № 8. – С. 12 – 17. 6. *Караулов А.Г.* Влияние некоторых технологических факторов на свойства керамики из частично стабилизированного диоксида циркония / *А.Г. Караулов, Е.Б. Процак, Э.Л. Карякина* // Зб. наук. пр. ВАН "УкрНДІВ ім. А.С. Бережного". – 2002. – № 102. – С. 53 – 56. 7. *Караулов А.Г.* Коллоидно-химические и реологические свойства водных суспензий ZrO_2 и взаимосвязь их со свойствами отливок и изделий / *А.Г. Караулов* // Огнеупоры. – 1991. – № 9. – С. 10 – 15. 8. *Добровольский А.Г.* Шликерное литье / *А.Г. Добровольский*. – М.: Металлургия, 1977. – 240 с. 9. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии / *С.С. Воюцкий*. – М.: Химия, 1976. – 512 с. 10. More solutions to sticky problems / under a release Brookfield engineering laboratories. – Middleboro, 2005. – 54 p. 11. *Dakscobler A.* Weakly flocculated aqueous alumina suspensions prepared by the addition of Mg (II) ions / *A. Dakscobler, T. Kosmac* // J. Amer. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83, № 3. – P. 666 – 668. 12. Test methods for rheological properties of Non-Newtonian materials by rotational (Brookfield) viscometers: D 2196-99. – Philadelphia: ASTM Committee D-1, 1999. – P. 214 – 217. 13. Operating instructions Brookfield DV-11+ Pro programmable viscometer: M/03-165-A0404 / under a release Brookfield engineering laboratories. – Middleboro, 2005. – 82 p. 14. *Лукин Е.С.* Технический анализ и контроль производства керамики / *Е.С. Лукин, Н.Т. Андрианов*. – М.: Стройиздат, 1986. – 272 с.

Поступила в редколлегию 21.09.10

УДК 666.213

О.В. САВВА, канд. техн. наук, наук. співроб., НТУ «ХП»,
О.В. БАБІЧ, аспірант, НТУ «ХП»,
Д.Є. ПАНТУС, канд. техн. наук, доцент, УПА,
Г.М. ШАДРІНА, магістрант, НТУ «ХП»

ВПЛИВ КРИСТАЛІЗАЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ СТЕКОЛ СИСТЕМИ $Na_2O - CaO - ZnO - TiO_2 - Al_2O_3 - P_2O_5 - B_2O_3 - SiO_2$ НА ЇХ ТКЛР

В статті досліджено вплив кристалізаційної здатності стекол системи $Na_2O - CaO - ZnO - TiO_2 - Al_2O_3 - P_2O_5 - B_2O_3 - SiO_2$ на їх ТКЛР. Визначено, що для забезпечення високих експлуатаційних характеристик покривних склоемалей необхідною умовою є забезпечення їх ТКЛР в межах $100 - 125 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$, зокрема, за рахунок кристалізації фосфатів кальцію та титанатів цинку.

В статье рассмотрено влияние кристаллизационной способности стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ на их ТКЛР. Определено, что для обеспечения высоких эксплуатационных характеристик покровных стекломалей необходимым условием является обеспечение их ТКЛР в пределах $100 - 125 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$, в частности, за счет кристаллизации фосфатов кальция и титанатов цинка.

The influence of crystallization ability on CTE of glasses in system $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ were researched. It was determined that the essential condition to the provision of high performance properties of cover enamels a necessary condition is their maintenance CTE within $100 - 125 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ in particular, at the expense of calcium phosphates and aluminium titanates crystallisation.

Вступ.

Створення сучасної техніки вимагає використання багатофункціональних матеріалів нового покоління з високими експлуатаційними характеристиками. Завдяки поєднанню високих електричних, механічних та термічних властивостей широкого застосування набули склокристалічні матеріали – ситали та покриття на їх основі [1]. Найбільш важливим із групи термічних властивостей є теплове розширення, оскільки воно впливає на інші характеристики ситалів і відіграє велику роль при їх практичному застосуванні. При одержанні покривних склокристалічних покриттів важливою є відповідність температурного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР) покривного покриття та ґрунту. При традиційній технології емалювання 2 шари / 2 випали для попередження появи в покритті напруг стиснення, необхідно, щоб ТКЛР покривного шару був менший ТКЛР ґрунту на $(3 - 4) \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$ [2]. Однак, при підборі ТКЛР необхідно враховувати, що в умовах випалу за рахунок розчинення із сталі Fe_2O_3 і його переходу в шари ґрунтової емалі ТКЛР останньої збільшує. У зв'язку з цим, на практиці для забезпечення відповідності ТКЛР значення цього показнику для покривного шару емалі до випалу може бути декілька вищим, аніж ТКЛР ґрунтового шару емалі.

Для склокристалічних матеріалів результуючий ТКЛР залежить від кількісного співвідношення фаз і, зокрема, від кількості склоподібної фази, що залишилася в ситалі. Крім того, на температурну зміну цього коефіцієнту впливають поліморфні перетворення. Сумарний коефіцієнт теплового розширення полікристалічного матеріалу є усередненою величиною від алгебраїчного додавання ТКЛР різних фаз, які складають цю систему. Наприклад, кристалічні фази кварцу значно підвищують ТКЛР, так як мають достатньо високі значення ТКЛР $112 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$, рутил має власний ТКЛР близько $78 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$, а алюмотитанат – $-19 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$, $\text{BaTiO}_3 - 35 \cdot 10^{-7}$ [3], гідроксія-

патит – $138 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ [4]. Фосфатні стекла характеризуються більш високими показниками ТКЛР, аніж силікатні стекла.

Величина ТКЛР обумовлюється температурою, хімічним складом ситалів, домішками на помел при приготуванні шлікеру або порошоків. Найбільший вплив на величину ТКЛР виявляють лужні оксиди: чим більший їх вміст в покритті, тим вище значення ТКЛР. Збільшення ТКЛР пов'язано зі зменшенням ступеня зв'язаності структури f_{si} та появою в системі менш міцних зв'язків Si—O—Al та Si—O—Si. Лужноземельні іони сприяють збільшенню ступеня зв'язування структурної сітки скла і мають більш високу енергію A—O, ніж іони лужних металів, що призводить до зменшення ТКЛР скла. За результатами вивчення зміни ТКЛР лужноалюмосилікатних стекол встановлено, що чим вищий вміст лужних оксидів, тим більший вплив оксиду алюмінію на зменшення ТКЛР скла [5].

Метою даної роботи є дослідження впливу кристалізаційної здатності на ТКЛР покривних склокристалічних емалей на основі стекол системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Методика експерименту.

Наявність кристалічної фази в дослідних стеклах після випалу було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу на установці «ДРОН-3М». Відносне подовження матеріалу при нагріванні $\Delta t_H - t_K$ визначали на вертикальному кварцовому дилатометрі.

Термічний коефіцієнт лінійного розширення $\alpha \cdot 10^{-7}$, (град⁻¹) розраховують для кожного температурного інтервалу $t_H - t_K$, де t_H – початкова температура зразку, °C або температура приміщення; t_K – кінцева температура зразку, °C при початковій довжині зразку l_H , (мм), абсолютному подовженню його $\Delta l_{t_H - t_K}$, (мм) та поправці до приладу K , ($\mu \cdot \text{мм}^{-1}$) за формулою 2:

$$\alpha_{t_H - t_K} = \frac{1000 \cdot \Delta l_{t_H - t_K} + K \cdot l_H}{1000 \cdot (t_K - t_H) \cdot l_H} \quad (1)$$

Відносне подовження матеріалу, яке виражене в відсотках, при тих же значеннях t_H , t_K , l_H , $\Delta l_{t_H - t_K}$ та K розраховують за формулою 1:

$$\Delta_{t_H - t_K} = \frac{1000 \cdot \Delta l_{t_H - t_K} + K \cdot l_H}{10 \cdot l_H} \quad (2)$$

Експериментальні результати та їх обговорення. В роботі при вивченні склоутворення в системі $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ було синтезовано 12 модельних складів 4-ЦФ – 10-3-ЦФ в області титанвміщуючих кальційцинксилікофосфатних стекол, з вмістом ZnO у кількості від 2 до 12 мол. % та 4 модельних склади 15-ЦФ – 22-ЦФ в області титанвміщуючих цинксилікофосфатних стекол з вмістом ZnO в межах 12 – 22 мол. %. З метою інтенсифікації процесів об'ємної кристалізації були синтезовані інвертні стекла 10-4-ЦФ, 10-5-ЦФ, 10-6-ЦФ та 24-ЦФ з вмістом R_2O від 12,5 до 13 мол. %.

Кальційцинксилікофосфатні стекла 2-ЦФ – 8-ЦФ відносяться до висококремнеземистої області $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 > 50$ мол. %, що свідчить про значний ступінь полімеризації сітки скла.

Високі показники f_{si} та введення CaO та ZnO сприяє значному зниженню ТКЛР в стеклах 5-ЦФ – 7-ЦФ (табл.). Інтенсивна кристалізація $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, NaCaPO_4 та кварцу в стеклах 2-ЦФ та 4-ЦФ та зниження вмісту TiO_2 до 2,5 мол. % у склі 8-ЦФ позначається на підвищенні показників ТКЛР даних стекол.

Для кальційцинксилікофосфатні стекол з вмістом від 9 до 12 мол. % ZnO значення ТКЛР відрізняються в залежності від їх кристалізаційної здатності. Одночасне зниження вмісту $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 = 50$ мол. % та кристалізація $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ та кварцу в стеклах 9-ЦФ, 10-ЦФ – 10-3-ЦФ істотно позначається на підвищенні ТКЛР. Наявність рутилу в даних стеклах несуттєво впливає на ТКЛР на відміну від скла 12-1-ЦФ в якому кристалізація TiO_2 призводить до зниження ТКЛР скла. Зниження ТКЛР в даній групі стекол спостерігається у стеклах 10-4-ЦФ – 10-6-ЦФ і пояснюється кристалізацією титанатів цинку. На підвищення значень ТКЛР для скла 12-2-ЦФ впливає зниженням вмісту TiO_2 та кристалізація фторапатиту.

Для інвертних стекол цинксилікофосфатної області 20-ЦФ та 24-ЦФ зниження ТКЛР також пов'язано з інтенсивною кристалізацією титанатів цинку.

Кристалізація кварцу в стеклах 15-ЦФ, 18-ЦФ та 22-ЦФ даної області, навпаки, сприяє підвищенню деякому підвищенню ТКЛР.

Для досягнення високих експлуатаційних властивостей склокристалічних покриттів на основі дослідних стекол необхідною умовою є забезпечення їх значень ТКЛР в межах $100 - 125 \cdot 10^{-7}$ для відповідності зі значеннями ТКЛР для ґрунтової емалі ЕСГ-21, який складає $115 - 125 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹.

Термічний коефіцієнт лінійного розширення модельних стекол ЦФ

Модельне скло ЦФ	2	4	5	6	7	8	9
$\alpha \cdot 10^{-7}$, град ⁻¹	118,5	98,75	58,06	53,55	53,23	115,83	139,88
Модельне скло ЦФ	10	10-1	10-2	10-3	10-4	10-5	10-6
$\alpha \cdot 10^{-7}$, град ⁻¹	140,42	139,9	141,04	138,9	104,4	107,6	103,4
Модельне скло ЦФ	12-1	12-2	15	18	20	22	24
$\alpha \cdot 10^{-7}$, град ⁻¹	123,88	124,07	135,09	123,70	114,40	130,40	112,90

Висновки.

Отже, для дослідних склокристалічних матеріалів величина ТКЛР знаходиться в межах від 53 до $140 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ і залежить від кількісного співвідношення фаз.

В області висококремнеземистих кальційцинксилікофосфатних стекол високі показники ТКЛР визначаються вмістом кристалічних фаз $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, NaCaPO_4 та кварцу

Для інвертних стекол цинксилікофос-фатної області зниження ТКЛР пов'язано з інтенсивною кристалізацією титанатів цинку.

Для одержання якісного склоемалевого покриття необхідним є забезпечення відповідності ТКЛР покривного шару емалі в межах $100 - 125 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹.

Список літератури: 1. Лисачук Г.В. Стеклокристаллические покрытия по керамике: монография / [Г.В. Лисачук, М.И. Рыщенко, Л.А. Белостоцкая и др.]; под ред. Г.В. Лисачука. – Х.: НТУ «ХПИ», 2008. – 480 с. 2. Брагина Л.Л. Технология эмали и защитных покрытий: учеб. пособие / [Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.И. Белый и др.]; под ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. – Х.: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 483 с. 3. Павлушкин Н.М. Практикум по технологии стекла и ситаллов / Н.М. Павлушкин, Г.Г. Сентюрин, Р.Я. Ходаковская. – М.: Издательство литературы по строительству, 1970. – 509 с. 4. Сафина М.Н. Керамика на основе фосфатов кальция с пониженной температурой спекания, содержащая резорбируемую фазу / М.Н. Сафина, Т.В. Сафронова, Е.С. Лукин // Стекло и керамика. – 2007. – № 7. – С. 19 – 29. 5. Яцишин Й.М. Технологія скла: підручник для вищих навчальних закладів: в 3 ч. / Й.М. Яцишин. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2001. – Ч. 1.: Фізика і хімія скла. – 188 с.

Надійшла до редколегії 21.09.10