

**О.В. САВВОВА**, канд. техн. наук, наук. співроб., НТУ «ХПІ»,  
**О.В. БАБІЧ**, аспірант, НТУ «ХПІ»,  
**Д.Є. ПАНТУС**, канд. техн. наук, доцент, УПА, Харків,  
**Г.М. ШАДРИНА**, магістрант, НТУ «ХПІ»

## **АПАТИТОВІ ПОКРИВНІ СКЛОЕМАЛЕВІ ПОКРИТТЯ АРХІТЕКТУРНО-БУДІВЕЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

В статті розглянуто особливості синтезу модельних стекел в системі  $R_2O - CaO - R_2O_3 - P_2O_5 - TiO_2 - SiO_2 - Na_3AlF_6$ , як основи для одержання апатитових склопокриттів архітектурно-будівельного призначення. Досліджено вплив кристалізаційної здатності модельних стекел на техніко-експлуатаційні та естетико-декоративні характеристики апатитових покривних склопокриттів на їх основі.

В статье рассмотрены особенности синтеза модельных стекел в системе  $R_2O - CaO - R_2O_3 - P_2O_5 - TiO_2 - SiO_2 - Na_3AlF_6$ , как основы для получения апатитовых стеклопокрытий архитектурно-строительного назначения. Исследовано влияние кристаллизационной способности модельных стекел на технико-эксплуатационные и эстетико-декоративные характеристики апатитовых покровных стеклопокрытий на их основе.

Features of synthesis of model glasses in  $R_2O - CaO - R_2O_3 - P_2O_5 - TiO_2 - SiO_2 - Na_3AlF_6$ , system as the basis of obtainment of apatite coatings for architectural purpose are reviewed in the paper. Effect of crystallization ability of model glasses on technical, performance and aesthetic-decorative characteristics of apatite cover glassy coatings on their basis are investigated.

**Вступ.** Тривалий час вітчизняними та закордонними вченими проводились дослідження спрямовані на використання нового типу склопокриттів, у тому числі титанових покривних емалей, які вміщують значну кількість оксиду кальцію [1 – 3]. На сьогоднішній день перспективним напрямком застосування титанвміщуючих кальційфосфатних склоемалей є медична та фармацевтична галузь. Апатитові покривні склоемалеві покриття окрім високої хімічної стійкості та ступеня знепрозорення характеризуються також значною бактерицидністю та біосумісністю.

Впровадження титано-кальцієвих емалей в виробництво дозволить забезпечити значний економічний ефект, за рахунок зниження вмісту  $TiO_2$ , окрім того склади титано-кальцієвих емалей дозволяють використовувати борат кальцію, який є більш перспективною сировиною, аніж бура або борна кислота. Однак дані емалі є більш чутливими до різних технологічних факто-

рів і тому важливим є регулювання їх структури з метою забезпечення відповідних фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей. Для регулювання кристалізаційної здатності титано-кальцієвих емалей за рахунок ліквідаційного розподілу додатково вводять до їх складу  $P_2O_5$  в кількості від 3 до 8 мол. %.

Інтенсивна кристалізація фосфатів кальцію, які не розчиняються в розплавах силікатних стекол і викликають їх знепрозорення, значно підвищує в'язкість емалевого розплаву, що негативно позначиться на експлуатаційних характеристиках емалевого покриття. Тому, важливим аспектом при синтезі апатитових емалей є забезпечення тонкодисперсної об'ємної кристалізації фосфатів кальцію в процесі термообробки. Кристалізаційна здатність даних емалей визначається стехіометричним співвідношенням фазоутворюючих оксидів  $CaO/P_2O_5$  та вмістом  $SiO_2$ . При більш високому співвідношенні  $CaO/Al_2O_3$  вміст алюмінію стає недостатнім для зв'язування всього фосфору, внаслідок чого посилюється кристалізація натрій-кальцієвих фосфатів [4]. Введення оксиду алюмінію до складу кальційфосфатних емалей, який локалізований у тетраедрі, створює умови для утворення єдиного алюмофосфорно-кисневого каркасу, що позначається на підвищенні хімічної стійкості емалі. Введення оксиду бору при  $\phi_v > 1$  також сприяє зв'язності структурної сітки скла в результаті утворення стійкого угруповання  $[(BO_3)^5-Me^+]^4$ .

Авторами [5] було досліджено що введення комплексного каталізатору 5 мол. %  $TiO_2$  та 5 мол. %  $ZrO_2$  в склад кальцій фосфатних стекол призводить до об'ємної тонкодисперсної кристалізації розплаву при відливці. В результаті проведеного дослідження встановлено, що значно впливає на температуру кристалізації і кількість фаз, які виділяються, валентний стан іонів титану, який залежить від кислотності фосфатної матриці.

Метою даної роботи є розробка та вивчення особливостей кристалізації апатитових емалей в системі  $R_2O - CaO - R_2O_3 - P_2O_5 - TiO_2 - SiO_2 - Na_3AlF_6$ .

**Методика експерименту.** Наявність кристалічної фази в дослідних стеклах було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу, який проводили на установці «ДРОН-3М», термогравіметричні дослідження проводились на дериватографі системи Paulic-Paulic-Erdey. Кислотостійкість дослідних покриттів визначали пробою прямою за ДОСТ 24405-80. Блиск покриттів оцінювали за допомогою фотоелектричного блискоміру ФБ-2 відносно до полірованої металевої пластинки.

**Експериментальні результати та їх обговорення.** Для розробки апатитових покривних склоемалевих покриттів (АЕП) була обрана система

$R_2O - RO - R_2O_3 - P_2O_5 - TiO_2 - SiO_2 - Na_3AlF_6$ , де  $R_2O - Na_2O, K_2O$ ;  $RO - CaO, ZnO$ ;  $R_2O_3 - B_2O_3, Al_2O_3$  та синтезовано 6 складів модельних стекол з постійним вмістом  $\Sigma SiO_2 + R_2O + Al_2O_3 = 70$  мас. % та змінним вмістом  $CaO$  від 12 до 15 мас. %,  $ZnO$  0 – 1 мас. %,  $TiO_2$  0 – 2 мас. %,  $B_2O_3$  5 – 8 мас. %,  $P_2O_5$  5 – 7 мас. %,  $Na_3AlF_6$  0 – 5 мас. %.

Варку модельних стекол здійснювали у корундових тиглях при температурі 1300 – 1350 °С протягом 2 годин. Одержані шлікери наносили обливом на зразки зі сталі 08 кп з випаленим ґрунтовим покриттям, висушували при температурі 80 – 120 °С та випалювали в електричній печі при температурі 800 – 820 °С протягом 3 – 3,5 хвилин.

За даними РФА модельні стекла характеризуються наявністю кристалічної фази кварцу та  $Ca_5(PO_4)_3F$  з різною інтенсивністю в залежності від вмісту  $CaO$  та  $P_2O_5$  та їх співвідношення (рис. 1).

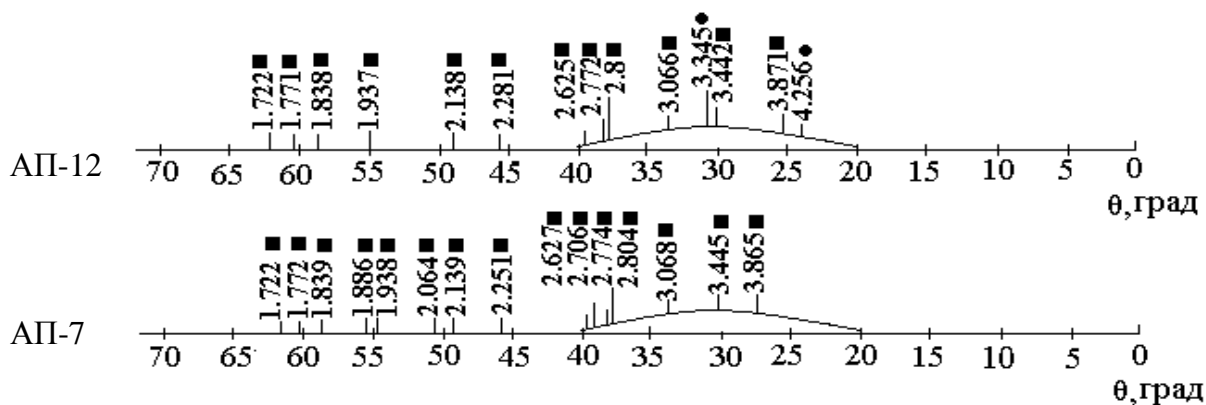


Рис. 1. Дифрактограми дослідних стекол  
 ■ –  $Ca_5(PO_4)_3F$ ; ● –  $SiO_2$  (кварц)

Найвища хімічна стійкість та блиск до 60 % спостерігається в АЕП-7 та АЕП-11. Однак, АЕП-7 має високу температуру варки 1350 °С, що позначиться на собівартості продукції.

Недостатня знепрозореність АЕП-7 пояснюється високим співвідношенням  $CaO/P_2O_5 = 3$  та виявляється пологим нахилом кривої ДТА, який фіксується в інтервалі температур 720 – 820 °С (рис. 2). Введення 1 мас. %  $ZnO$  до складу АЕП-11 призводить до зниження температури варки скла та зниження ТКЛР покриття. АЕП-12 характеризується хімічною стійкістю класу В, що пов'язано з підвищенням вмісту  $B_2O_3$  до 8 мас. %. Заміна 5,0 мас. %  $K_2O$  на 5,0 мас. %  $Na_3AlF_6$  для покриття АЕП-9 призводить до зниження хімічної стійкості.

Для покриття АЕП-8 введення  $TiO_2$  в кількості 2 мас. % призводить до інтенсивної кристалізації фосфатів кальцію в процесі випалу з утворенням матової поверхні покриття.

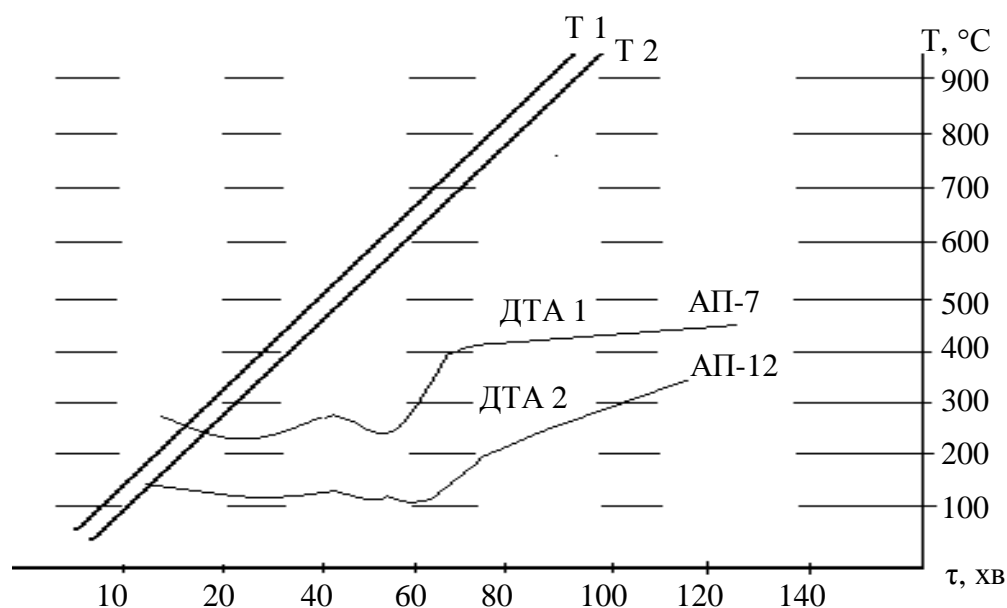


Рис. 2. Термограми дослідних стекел

### Висновки.

Одержане апатитове емалеве покриття рівномірного білого кольору з блиском 70 – 80 % характеризується високими техніко-експлуатаційними характеристиками.

Покриття АЕП-11 може бути рекомендоване при виготовленні емалевих виробів архітектурно-будівельного призначення.

**Список літератури:** 1. А. с. 908757 СССР, МКИ С 03 С 9/00. Глазурь / Т.М. Туник, Л.Л. Кошляк, Д.С. Нестеров. (СССР). – № 2907270/29-83; заяв. 07.04.80; опубл. 28.02.82, Бюл. № 8. 2. Grellner F. Gradient coatings – a new use in the manufacture of implants / [F. Grellner, S. Ahne, S. Gottschling et al.] // Ceram. Forum Int. – 1997. – Vol. 74, № 9. – С. 540 – 542. 3. Пауки П.Г. Исследование структуры титано-кальциевых эмалей и покрытий / П.Г. Пауки, С.Э. Редала, И.Р. Паукиша // Неорганические стекла, покрытия и материалы: сб. науч. трудов. – Рига: Риж. техн. ун-т, 1975. – С. 153 – 171. 4. Иванов В.А. Влияние  $P_2O_5$  на кристаллизационную способность натриевоцинкалосиликатных стекел / В.А. Иванов // Новые легкоплавкие глазури, эмали и фосфорсодержащие стекла: междунар. научн.-техн. конф., 20 – 22 марта 1973 г.: тезисы докл. – Рига, 1973. – С. 208 – 209. 5. Строганова Е.Е. Кристаллизация титансодержащих кальциевофосфатных стекел / Е.Е. Строганова, Н.Ю. Михайленко // Строение, свойства и применение фосфатных, фторидных и халькогенидных стекел: междунар. научн.-техн. конф., 25 – 26 апреля 1990 г.: тезисы докл. – Рига, 1990. – С. 63 – 64.