

## РОЗРОБЛЕННЯ РЕЖИМІВ ФОРМУВАННЯ ЗАХИСНОГО ДВОШАРОВОГО СКЛОПОКРИТТЯ

© Кузнецова М.Я., Соляк Д.І., 2011

**Розроблено режими формування корозійностійких покриттів на сталевих поверхнях з використанням розчинової технології. Встановлено основні чинники впливу на формування якісного двошарового скляного покриття.**

**Ключові слова:** склопокриття, розчинова технологія, режими формування.

**The operating condition of corrosion-resisting covers on steel surfaces formation with solution technology technology usage is developed. It was determined the main factors of effect on quality two-layer glass cover formation.**

**Key words:** glass cover, solution technology, formation operating conditions.

**Постановка проблеми.** Для захисту від корозії металевого обладнання, яке працює в умовах агресивних середовищ, підвищення його терміну експлуатації у багатьох випадках використовують емалеве покриття. Важливим питанням як з технологічної, так і з економічної точки зору, є вибір способу і розроблення режимів формування покриття. Формування двошарового склопокриття на основі розчинової технології дає змогу одержати корозійностійке покриття, міцно закріплене на поверхні металевого підкладу за низьких енергетичних і матеріальних затрат.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Двошарові склопокриття широко використовуються завдяки відносній простоті їх формування і можливості регулювання властивостей кожного шару покриття у широких межах незалежно один від одного [1, 2]. Розчинова технологія завдяки простоті, доступності арматурного забезпечення, надійності технологічного процесу широко використовується в промисловості для формування захисних покриттів [3, 4]. Такі покриття завдяки високим експлуатаційним властивостям знаходять застосування у багатьох галузях промисловості [5–7].

**Мета роботи** – розробити оптимальні режими формування захисного двошарового склокерамічного покриття, одержаного на основі розчинової технології.

**Експериментальні дослідження.** Використання розчинової технології для одержання скляних покриттів дає змогу знизити температуру формування покриття, в результаті чого істотно зменшуються енергетичні затрати. Ця технологія полягає у нанесенні на поверхню металу розчинів склотвірних компонентів, які під час нагрівання розкладаються на леткі складові і оксиди, які здатні увійти до складу одержаного покриття [8].

Попередніми дослідженнями [9] встановлено, що найефективнішим з точки зору корозійної стійкості та температури формування є склопокриття системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ . Однак адгезія цього покриття до металевого підкладу є невисокою, що негативно впливає на терміни його експлуатації. З метою підвищення адгезійної міцності розроблено склад ґрунтового шару покриття на основі системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$ .

Процес формування кожного із шарів двошарового склопокриття складався із двох послідовних етапів: 1 – нанесення сировинної суміші розчину на поверхню підкладу; 2 – термічне оброблення з метою утворення склоподібного шару на поверхні підкладу.

Під час формування ґрунтового шару покриття встановлено, що одним з основних критеріїв отримання якісного ґрунтового склопокриття є температура підкладу, на який пульверизатором

наноситься склотвірний розчин. Тому предметом досліджень були температура підкладу, тривалість витримання його в електричній печі та напилювання розчину. Підготовлені зразки сталі 08 КП витримувались в печі за температури від 100 до 500 °С протягом 3 хв. У результаті встановлено такі закономірності. На металевих зразках, нагрітих до температури від 100 до 200 °С, під час напилювання спостерігались продукти термоосадження, які не утворювали щільного суцільного шару. Збільшення часу напилювання приводило до одержання на поверхні підкладу плівки розчину. Під час напилювання розчинів на поверхню зразків з температурою 300 °С отримано рівномірні шари продуктів термоосадження. За збільшення температури підкладу до 500 °С на поверхні осідав грубодисперсний порошок. Оптимальний час напилювання розчину на нагрітій до 300 °С підклад становить 5–8 с. Більша тривалість напилювання не дає позитивного ефекту через зниження температури підкладу і змивання одержаних продуктів термоосадження.

Одержані продукти термоосадження додатково сушили, що є необхідним для видалення води, як фізичної, так і хімічно зв'язаної та для запобігання розтріскуванню за подальшого термооброблення. Згідно з рекомендаціями [10], для повного зневоднення, продукти термоосадження розчину сушили за температури 170 °С протягом 10 хв.

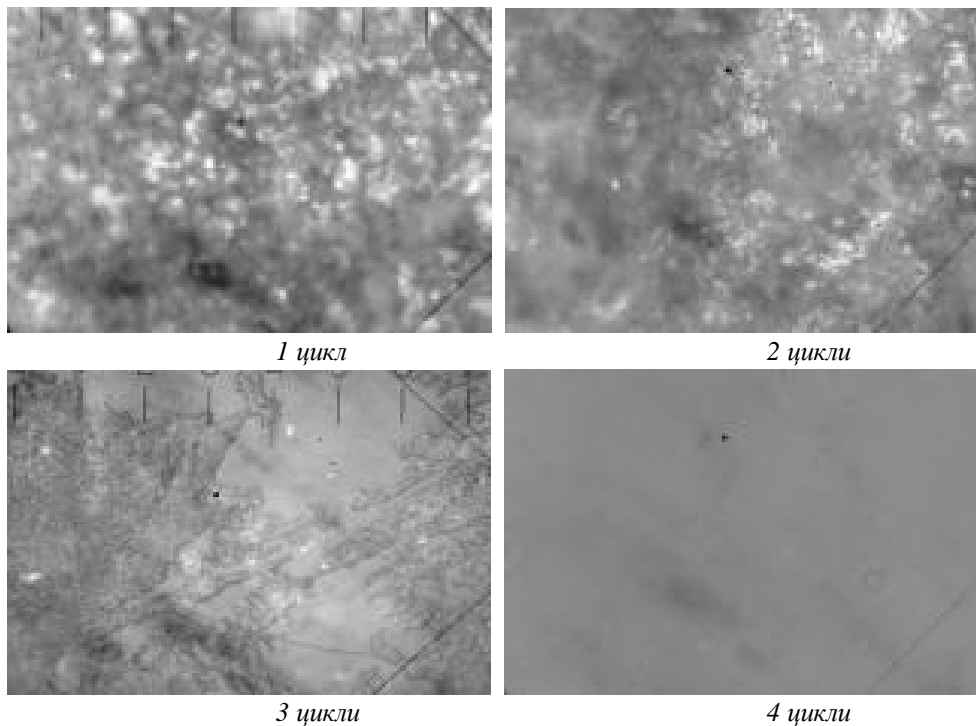
Оптимальну температуру обтоплення продуктів термоосадження визначали шляхом термооброблення сталевого зразка після нанесення розчину в градієнтній печі з інтервалом температур 350–800 °С. Як показали результати досліджень, мінімальна температура утворення склопокриття ґрунтового шару системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$  становить 780 °С, оскільки саме за цієї температури формується якісне, однорідне, суцільне по усій поверхні покриття. Одержане покриття умовно можна розділити на різні ділянки (рис. 1).



Рис. 1. Аналіз продуктів термоосадження розчину системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$  в градієнтній печі

Вплив часу обтоплення продуктів термоосадження склотвірного розчину на якість покриття проводили за допомогою візуальної оцінки одержаного склопокриття. Встановлено, що оптимальною тривалістю обтоплення осаджених продуктів є 5 хв. За скорочення часу оброблення у ґрунтовому шарі спостерігаються необтоплені залишки термоосаджених продуктів, а збільшення тривалості економічно недоцільне.

Як показали результати досліджень, для одержання суцільного якісного склопокриття одно-разового циклу (нанесення і обтоплення) недостатньо. Встановлено, що найкращий результат досягається під час використання 4-х циклів. Саме за чотириразового нанесення-обтоплення вдалось одержати ґрунтове склопокриття, яке характеризується не тільки якісною поверхнею, але й однорідною структурою (рис. 2).



*Рис. 2. Мікрофотографії ґрунтового покриття (x 50)*

На основі отриманих даних встановлено, що якісне ґрунтове покриття можна одержати за таким технологічним режимом формування:

- температура металевого підкладу – 300<sup>0</sup> С;
- тривалість напилювання розчину – 5–8 с;
- сушіння продуктів термоосадження – 170<sup>0</sup> С протягом 10 хв;
- кількість циклів нанесення-обтоплення – 4;
- температура обтоплення – 780<sup>0</sup> С;
- тривалість обтоплення – 5 хв.

Захисний шар покриття розроблено на основі системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ . Приготовлений розчин відповідного складу наносили на попередньо сформований шар ґрунтового покриття методом пульверизації. Властивості цього склотвірного розчину, зокрема в'язкість, змінюються у часі. Попередні дослідження [11] показали, що кінематична в'язкість розчину зростає під час зберігання і становить близько 6 мм<sup>2</sup>/с протягом 10 діб. Тому оптимальним час для використання розчину становить 10 діб. Подальше зберігання розчину приводить до різкого зростання в'язкості і до перетворення його в гель, що унеможливує нанесення його методом пульверизації.

Перед нанесенням розчину для формування захисного шару підклад із ґрунтовим покриттям нагрівали до температури, за якої утворюється щільний рівномірний шар продуктів термоосадження. Для визначення оптимальної температури термоосадження проводили серію експериментів із поступовим підвищенням температури металевого підкладу із сформованим ґрунтовим покриттям від 200 до 700<sup>0</sup> С з кроком 50<sup>0</sup> С. У результаті досліджень встановлено, що оптимальною температурою підкладу є температура 600<sup>0</sup> С, за якої формується щільний рівномірний шар продуктів термоосадження. Під час нагрівання підкладу до нижчої температури одержати щільний шар термоосаджених продуктів не вдається, оскільки швидке зниження температури підкладу під дією струменя склотвірного розчину призводить до змивання осілих продуктів термоосадження. Оптимальний час нанесення – 4–5 с.

Експериментально встановлено, що тиск в системі пульверизатора під час формування ґрунтового і основного захисного покриття повинен бути в межах 0,25 МПа, що дає змогу одержати струмінь необхідної щільності і довжини для нанесення покриття з відстані 20–30 см. Подальше збільшення тиску є недоцільним, оскільки призводить до зростання витрати склотвірного розчину.

Одержані продукти термоосадження захисного шару покриття необхідно обтоплювати за нижчої температури, щоб запобігти можливій взаємодифузії елементів між ґрунтовим і захисним склопокриттями. Мінімальна температура утворення якісного склопокриття для захисного шару покриття становить  $760^{\circ}\text{C}$ . Час витримки становить 10 хв, що забезпечує рівномірне обтоплення продуктів термоосадження.

Покриття, що одержуються із склотвірних розчинів, характеризуються наявністю значної кількості пор та поверхневих дефектів, які викликані присутністю у склотвірному розчині органічних складових (розчинники, продукти гідролізу тетраетоксисилану і тетрабутоксититану). За підвищених температур органічні продукти розкладаються з утворенням летких речовин, які під час виділення утворюють пори різного діаметра. Наявність таких пор унеможливило за одноразового циклу нанесення-обтоплення сформувати якісне захисне покриття. Це підтверджують мікрофотографії покриттів, одержаних за різних кількостей циклів нанесення-обтоплення (рис. 3).

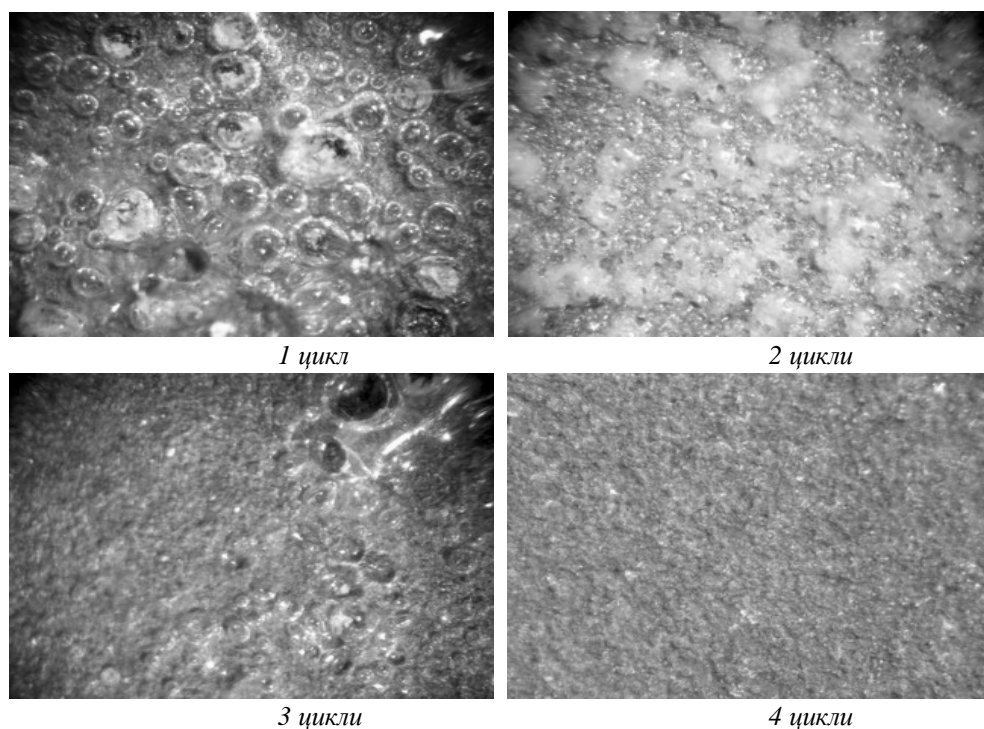


Рис. 3. Мікрофотографії захисного покриття (x 50)

За одноразового циклу нанесення-обтоплення (рис. 3) одержане скляне покриття характеризується наявністю значної кількості бульбашок на поверхні. За дворазового циклу нанесення-обтоплення також не вдається одержати якісне склопокриття. Це покриття має значну різнотовщинність, яка пов'язана із збиранням склопокриття в окремі краплини. Якісне суцільне рівномірне по усій поверхні покриття одержують за чотирьох циклів нанесення-обтоплення.

Отже, на основі одержаних результатів встановлено, що якісне суцільне захисне покриття формується за таких режимів:

- температура металевого підкладу з ґрунтовим покриттям –  $600^{\circ}\text{C}$ ;
- тривалість напилювання розчину – 4–5 с;
- кількість циклів нанесення-обтоплення – 4;
- температура обтоплення –  $760^{\circ}\text{C}$ ;
- тривалість обтоплення – 10 хв.

**Висновок.** Розроблені режими формування дають змогу одержати якісне двошарове корозійностійке покриття, яке може бути використане для захисту технологічного обладнання, що працює в умовах агресивних середовищ. Основними параметрами, які впливають на якість одержаного покриття, є температура підкладу, час та температура обтоплення продуктів термоосадження.

1. Брагина Л.Л. Изучение механизма сцепления двухслойных покрытий однократного обжига со сталью / Л.Л. Брагина, В.В. Резникова, Г.К. Воронов // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – №1. – С. 44–46.
2. Родцевич С.П. Влияние оксидов щелочных металлов на свойства титаносодержащих стеклоэмалей / С.П. Родцевич, В.В. Тавгень, Т.С. Минкевич // Стекло и керамика. – 2007. – № 7. – С. 25–27.
3. Makita K. Sol-gel preparation of reflective coatings. Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization, and applications / K. Makita, Ed. Sumio Sakka. – New York: Kluwer Academic Publishers, 2005. – P. 661–675.
4. Yamazaki S. Sol-gel preparation of antireflective coatings. Handbook of solgel science and technology: processing, characterization, and applications / S. Yamazaki, Ed. Sumio Sakka. – New-York: Kluwer Academic Publishers, 2005. – P. 677–689.
5. Жаростойкие эмалевые покрытия для защиты коррозионностойких сталей и жаропрочных сплавов от воздействия агрессивных сред / С.С. Солнцев, Н.В. Исаева, В.В. Швагирева, Г.А. Соловьева // Авиационные материалы и технологии. – 2008. – № 1. – С. 29–31.
6. Низкотемпературные покровные эмали для стали и алюминия / О.Р. Лазуткина, А.К. Казак, Е.А. Пушкарева, И.Ф. Хайрисламова // Стекло и керамика. – 2008. – № 2. – С. 32–33.
7. Веропаха Н.В. Эмалирование как способ повышения износо- и коррозионной стойкости порошковых сталей / Н.В. Веропаха, Д.Н. Веропаха, Р.К. Калын // Практика противокоррозионной защиты. – 2000. – № 3. – С. 13–16.
8. Николаева Л.В. Тонкослойные стеклоэмалевые и стеклокерамические покрытия / Л.В. Николаева, А.И. Борисенко. – Л.: Наука, 1980. – 88 с.
9. Вахула Я. І., Мацігін М. Я. Склоутворення в системах  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  та  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  на основі колоїдних розчинів // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, техн. речовин та їх застосування”. – № 553. – 2006. – С. 245–248.
10. Вахула Я.І. Дослідження умов синтезу і режимів формування склопокрив / Я.І. Вахула, В.О. Васійчук // Вісник Львівського політехнічного інституту. – 1992. – № 260. – С. 84–85.
11. Вахула Я.І. Зміна властивостей колоїдних силікатних розчинів в процесі geleутворення / Я.І. Вахула, В.О. Васійчук, М.Я. Мацігін // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 1. – С. 28–31.

**І.В. Солоха, О.М. Сірий, М.Г. Пона, А.І. Чверенчук, З.І. Боровець**  
 Національний університет “Львівська політехніка”,  
 кафедра хімічної технології силікатів

## **ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОТРИМАННЯ КЕРАМІЧНИХ ІМПЛАНТАТІВ НА ОСНОВІ КАЛЬЦІЙ-ФОСФАТНИХ МАТЕРІАЛІВ**

© Солоха І.В., Сірий О.М., Пона М.Г., Чверенчук А.І., Боровець З.І., 2011

**Проведено синтез біологічно активного мінералу гідроксиапатиту та показана можливість виготовлення масивних блоків на його основі з різною пористістю як матеріалів, що можуть бути використані для кісткової хірургії.**

**Ключові слова:** гідроксиапатит, біоматеріали, резорбція, кісткова хірургія.

**Synthesis of biological active mineral hydroxyapatite (HA) was organized and shown possibility of production massive blocks based on HA with different porosity as materials which can be used for bone repairing.**

**Key words:** hydroxyapatite, biomaterials, resorbtion, bone repairing.

**Постановка проблеми.** Сучасний стан науки і техніки дає можливість вирішувати багато проблем у сфері кісткової пластики, щелепно-лицьової хірургії, стоматології за рахунок створення штучних відповідників елементів організму. Використання для вказаних цілей таких матеріалів, як титан і його сплави, кераміки на основі оксиду цирконію та окремих видів легованої нержавіючої сталі не повною мірою відповідають вимогам щодо групи імплантатів, оскільки вони не сумісні з тканинами організму. Такі матеріали не піддаються резорбції, що фактично виключає можливість