**Вахула Ярослав Іванович. Фізико-хімічні засади золь-гель технології поліфункціональних силікатних покриттів: дис... д-ра техн. наук: 05.17.11 / Національний ун-т "Львівська політехніка". - Л., 2004**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Вахула Я.І. Фізико-хімічні засади золь-гель технології поліфункціональних силікатних покриттів.- Рукопис.**  *Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.- Національний університет „Львівська політехніка”. Львів, 2004.*  Дисертація присвячена питанням одержання тонкошарових склоподібних покрить поліфункціонального призначення. В дисертації розроблено новий підхід використання золь-гель технології, який грунтується на використанні регульованого процесу гелеутворення багатокомпонентних силікатних розчинів.  Розроблено склади покрить і розчинів та вивчено процес їх гелеутворення. Встановлено можливість використання літійового, натрійового та калійового рідкого скла, як основного компонента розчинів. Вивчено особливості процесу гелеутворення розчинів калійовосилікофосфатної системи та чинники, що впливають на кінетику цього процесу.  Вивчено перебіг твердофазових процесів, що відбуваються при термообробці розчинів, гелів та порошків. Розраховано енергію активації процесу силікатоутворення в синтетичній та кристалічній шихтах.  Досліджено кристалізаційну здатність скла, одержаного з синтетичної щихти. Встановлено ефективну дію вологого повітря на зародження кристалів в поверхневому шарі скла.  Розроблено технологію формування склоподібних та склокристалічних покрить на склі, кераміці та сталі. Наведено результати експериментально-промислових випробувань. | |
| |  | | --- | | 1. Запропоновано новий підхід у реалізації золь – гель технології для створення склоподібних та склокристалічних покрить поліфункціонального призначення підгрунтям якого є науково і експериментально обгрунтовані закономірності процесу гелеутворення в багатокомпонентних силікатних колоїдних системах. 2. Для одержання функціональних покрить в системі R2О-SiO2 (R – Li,Na,K) розроблено комплекс хімічних складів шляхом широкомасштабного іі модифікування оксидами MgO, CaO, BaO, B2O3, Al2O3, P2O5 з метою досягнення необхідних технологічних характеристик покриття – ТКЛР, хімічної та термічної стійкості, формуючої в'язкості, кристалізаційної здатності. Розроблені склопокриття з наступними функціональними властивостями: Li2O та Na2O - захисні температуростійкі, Li2O+K2O - електроізоляційні, K2O - легкотопкі декоративні. 3. Розроблені склади стійких до гелеутворення розчинів на основі рідкого скла R2O nSiO2. Особливість і трудність приготування пов'язана з утворенням важкорозчинних солей силіційової кислоти. Встановлено, що стійкість колоїдних розчинів значно зростає, коли іон Al3+ перебуває в аніонній формі у вигляді алюмінату. Збільшення вмісту алюмінату без утворення осаду можливе тільки до певної граничної кількості. Із збільшенням модуля натрійового рідкого скла від 3 до 4 граничний вміст алюмінату падає майже в 2,5 рази. Слід відмітити, що розчини на основі калійового рідкого скла аналогічного модуля значно стійкіші, що повязано з більшою здатністю іонів К+ до дисоціації. В процесі приготування розчину між компонентами відбувається хімічна взаємодія. Як наслідок, змінюється РН системи, що приводить до зменшення стійкості розчину в вигляді гелеутворення або випадання осаду. . 4. Визначено комплекс чинників, що впливають на стійкість до гелеутворення силікатних розчинів (рН, концентрація та температура розчинів, модуль рідкого скла, порядок зливання інгредієнтів) та їх вплив на стійкість розчинів до гелеутворення. Встановлено, що процес гелеутворення складається з трьох етапів: росту колоїдних частинок, утворенню і росту агрегатів і полімеризації агрегатів із переходом в гелеподібний стан. Тривалість кожного етапу і гелеутворення в цілому залежить від величини заряду і іонного радіуса катіону. В ряду Li-Na-K ця тривалість скорочується, а в ряду Mg-Ca-Ba – зростає. При збільшенні числа компонентів в системі її стійкість зростає. На основі одержаних експериментальних даних встановлено хімічну взаємодію колоїдних частинок SiO2 з катіонами металів з утворенням груп Si-O-Men+. 5. Вперше виявлено, що перебіг і тривалість процесу гелеутворення розчинів з двома склоутворювачами значно відхиляється від існуючого положення для силікатних. Так, стійкість розчину калійовосилікофосфатної системи не зростає при рН<6, що пов‘язано з максимальним входженням фосфат-іонів (до 90%) в склад силікогелю. Даний факт викликаний високим зарядом фосфат-іонів і здатністю адсорбуватись на поверхні пористого гелю. Максимальний вміст Р2О5 в гелі має місце при рН=4. 6. Одним з важливих етапів при формуванні покрить є термічна обробка розчинів, продуктів термоосаду та гелів, Визначено, що в результаті нанесення розчину на гарячу поверхню підкладу відбувається миттєве випаровування води та розклад нітратів. Продукти термоосаду розчину становлять дрібнодисперсні (10-40 мкм) частинки оксидів та нітратів металів, температура розкладу яких вища за температуру термообробки. В процесі сушіння гелю кристалізується сполука складу (0,73NH4H2PO4)(0,27KH2PO4). Встановлено механізм сушіння, який визначається і лімітується масовіддачею вологи з поверхні матеріалу. Для сушіння гелю рекомендовано сушарки контактного типу. 7. Розрахунково-експериментальним шляхом показано, що твердофазові процеси, які протікають в синтетичній шихті відбуваються з більшою інтенсивністю та нижчій температурі. Топлення синтетичної шихти на 120-1300С нижче порівняно з кристалічною шихтою аналогічного складу. Енергія активації процесу силікатоутворення в синтетичній шихті складає 168,7 кДж/мольград., а в кристалічній – 305,5 кДж/мольград., що принципово підвищує енергоощадність розробленої технології. Встановлено, що скло з синтетичної шихти характеризується нижчою кристалізаційною здатністю, що підтверджує його високу хімічну і структурну однорідність. 8. На підставі концентраційних профілів складових елементів на міжфазній границі металевий підклад-склопокриття системи Li2O-CaO-SiO2 (з додаванням активаторів адгезії CuO і MnO) показано наявність перехідного шару товщиною 40-45 мкм із збільшеною концентрацією іонів заліза, міді та марганцю, які створюють склокристалічну структуру. Запропоновано розглядати склопокриття трьохшаровою композицією: реакційний шар (плівка оксидів заліза) – перехідний шар (із збільшеною концентрацією іонів заліза, міді, марганцю) – функціональний шар. Пропонується розглядати зчеплення склопокриття з поверхнею сталі як сумарний результат механічної складової і хімічної перебудови структури на границі підклад-покриття внаслідок дифузіії елементів з підкладу і взаємного зачеплення кристалів з обидвох сторін. 9. Розроблено захисні температуростійкі склопокриття на основі гідролізату ТЕОС та рідкого скла. Для підвищення жаро- і хімічної стійкості одночасно введено B2O3 і Al2O3, верхня границя яких складає: B2O3- 10%, Al2O3-2,5%. При виборі вмісту B2O3необхідно враховувати розчинність борної кислоти. 10. В процесі одержання склокристалічного електроізоляційного покриття показано, що процес кристалізації можна інтенсифікувати за рахунок використання водяної пари в процесі термообробки скла. Результати кристалізації скла системи Na2O-CaO-SiO2 показали, що в результаті хімічної взаємодії скла з вологою повітря відбувається зміна структури поверхневого шару, що приводить до збільшення числа кристалів, скорочення індукційного періоду зародкоутворення і тривалості нестаціонарного зародження кристалів в процесі термообробки. 11. На основі комплексного дослідження технологічних властивостей розчинів, їх стійкості, температурних областей склоутворення та властивостей покрить, використовуючи математичне планування встановлено оптимальні режими фрмування покрить: захисних температуростійких на основі Na-рідкого скла (8750С, 2 хв.), електроізоляційних склокристалічних на основі Li,K –рідкого скла (7300С, 30 хв.), декоративного на основі К-рідкого скла (6000С, 15 хв.). 12. Одержані захисні, електроізоляційні, декоративні покриття на основі колоїдних силікатних розчинів є технологічно і економічно обгрунтовані. Технологія їх формування основана на використанні дешевої нетоксичної сировини, включає екологічно чисті процеси. Експлуатаційні властивості покриттів є високими і в більшості показників не поступаються існуючим аналогам. Застосування одержаних покрить передбачає захист стальних поверхонь від газової і термічної корозії, електроізоляції деталей для виготовлення промислових та побутових нагрівачів, комутаційних плат, декорування скла та кераміки в широкій гамі кольорів. Результати промислових випробовувань засвідчили, що тільки за рахунок зменшення ресурсо- і енерговитрат, скорочення технологічного циклу собівартість покриття зменшується на 10-15% порівняно з традиційною технологією. | |