



2. Проведен анализ динамической модели, который показывает возможность управления временем выхода на стационарный режим до 10 крат при конструировании путем выбора геометрии термоэлементов и в процессе эксплуатации вариацией рабочего тока до 3 крат.

3. Исследования показали возможность создания быстродействующих термоэлектрических систем обеспечения теплонагруженных элементов, для которых динамические характеристики являются определяющими.

#### Литература

1. Thermoelectric modules market. Analytical review / RosBusinessConsulting, 2009. – 92 p.

2. Jurgensmeyer, A. L. High Efficiency Thermoelectric Devices Fabricated Using Quantum Well Confinement Techniques / A. L. Jurgensmeyer // Colorado State University, 2011. – 54 p.

3. Zebajadi, M. Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications / M. Zebajadi, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen // Energy & Environmental Science, № 5, 2012. – P. 5147–5162.

4. Sootsman, J. R., Chung D. Y., Kanatzidis M. G. New and Old Concepts in Thermoelectric Materials / J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis // Angewandte Chemie International Edition, Vol. 48, № 46, – 2009. P. 8616–8639.

5. Singh, R. Experimental Characterization of Thin Film Thermoelectric Materials and Film Deposition VIA Molecular Beam Epitaxial / R. Singh // University of California, 2008. – 54 p.

6. Зайков, В. П. Прогнозирование показателей надежности термоэлектрических охлаждающих устройств. Книга 1. Однокаскадные устройства / В. П. Зайков, Л. А. Киншова, В. Ф. Моисеев // Одесса: Политехперіодика, 2009 г. – 120 с.

7. Rowe, D. M. Thermoelectrics and its Energy Harvesting. Materials, Preparation, and Characterization in Thermoelectrics / D. M. Rowe // Boca Raton: CRC Press, 2012. – 544 p.

8. Громов, Г. Объемные или тонкопленочные термоэлектрические модули / Г. Громов // Компоненты и технологии, № 9. – 2014. – С. 38.

9. Ямпурин, Н.П. Основы надежности электронных средств / Н.П. Ямпурин, А.В. Баранова // М.: Академия, 2010. – 240 с.

10. Ping, Yang. Approach on thermoelectricity reliability of board-level backplane based on the orthogonal experiment design / Ping Yang // International Journal of Materials and Structural Integrity, 4(2–4), 2010. – P. 170–185.

11. Zaykov, V. Analysis of the possibility to control of the inertia of the thermoelectric cooler / V. Zaykov, V. Mescheryakov, Yu. Zhuravlov // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 6/8 (90), 2017. – P. 17–24.

**Kazymyrenko Y.O.**

Associate Professor Department of Materials Science and Technology of Metals Dept Admiral Makarov National University of Shipbuilding

**Казимиренко Юлія Олексіївна**

кандидат технічних наук, доцент кафедри матеріалознавства і технології металів Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова

## POWDERS OF $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ AND $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ SYSTEMS: WASTE DISPOSAL AND PROCESSES OF SOFTENING

## ПОРОШКИ СИСТЕМ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ І $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ : ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ ТА ПРОЦЕСИ РОЗМ'ЯКШЕННЯ

**Abstract:** The chemical composition, properties and morphology of powders obtained by dry crushing of crystal glass and with use of X-ray equipment, which are related to  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$  systems have been investigated. The influence of temperature on their structure in accordance with the silicate systems state diagrams has been analyzed. The processes of powders softening, and their morphological changes have been investigated on the example of thermal processing of powders in the oxide atmosphere and electric-arc spraying as part of metal-glass coatings. The obtained results expand the physical and chemical representations of the new compositions structure formation and are used for the development of technological recommendations.

**Keywords:** glass powders, softening, morphology, structure, silicate systems, temperature influence, coatings.

**Анотація:** Досліджено хімічний склад, властивості та морфологію порошоків, одержаних сухим здрибненням бою скла кристалового посуду та рентгенівського обладнання, які відносяться до систем  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ . Проаналізовано вплив температури на їх структуру у відповідності з діаграмами стану силікатних систем. На прикладі термічного оброблення порошоків у окисній атмосфері та електродугового напилення у складі метал-скляних покриттів досліджено процеси розм'якшення порошоків та їх морфологічні зміни. Одержані результати розширюють фізико-хімічні уявлення про структуроутворення нових композицій та використані для розробки технологічних рекомендацій.

**Ключові слова:** порошки стекел, розм'якшення, морфологія, структура, силікатні системи, температурний вплив, покриття.

### Постановка проблеми.

Одним із перспективних напрямків сучасного неорганічного матеріалознавства вважається використання вторинної сировини, що обумовлено енергетичними, економічними чинниками і дефіцитністю вихідних компонентів, необхідних для варіння стекел спеціального призначення [1]. Стекла систем  $\text{CdO-PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-BaO-B}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-B}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-SiO}_2$ ;  $\text{BaO-Cd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ;  $\text{Li}_2\text{O-PbO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO-TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O-PbO-SiO}_2$  є перспективними для захисту від різновидів іонізуючих випромінювань [2], тому набули поширеного застосування для виготовлення обкладинок, екранів, ілюмінаторів, тари для продукції радіохімічної промисловості, а також іммобілізації радіоактивних відходів. Проте висока вартість та дефіцитність сировини сприяє пошуку конкурентоспроможних шляхів одержання радіаційно захисних матеріалів, зокрема створення нових композицій з використанням скляного бою.

### Аналіз останніх публікацій досліджень.

Проблемі створення скляних радіаційно захисних композиційних матеріалів присвячені розробки Національного технічного університету «ХПІ» (м. Харків), Обнінського інституту атомної енергетики (НИЯУ МИФИ, РФ); Фізико-технічного інституту Уральського відділення РАВ (м. Іжевськ, РФ), Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара (м. Дніпро); ФГУП «Радон» (Москва, РФ), Львівського національного університету імені Івана Франка, Белгородського державного технологічного університету ім. В. Г. Шухова (м. Белгород, РФ). В класичних роботах [3, 4] увага надається застосуванню свинцевосилікатних стекел, оптичні і електричні властивості яких залежать не тільки від складу, а й від структури, яка визначається умовами одержання. На відміну від лужних і лужно-земельних металів Pb виконує у структурі стекел подвійну функцію: модифікатора (для стекел з вмістом  $\text{PbO} < 50\%$  мол.) з хімічним станом  $\text{PbO}$  та сіткоутворювача (для стекел з вмістом  $\text{PbO} > 50\%$  мол.) з хімічним станом  $\text{PbO}_2$  [3]. Їх радіаційна стійкість визначається незначною взаємодією атомів хімічних елементів, які входять до складу з випромінюваннями і слабо вираженими радіаційними дефектами: утворенням центрів пофарбування, люмінесценцією, окрихчуванням, зміною тепло- та електропровідності тощо [4]. Скло телевізійних екранів містить у своєму складі не менше 30 мас. %  $\text{PbO}$ , скло конуса – 10,5 мас. %  $\text{PbO}$  та 2,2...2,5 мас. %  $\text{BaO}$  (ГОСТ 26799-85), його застосування для виготовлення волокнистих наповнювачів рентгенозахисних матеріалів з полімерною матрицею розглянуто у роботі [5]. Свинцевмісні кришталеві стекла традиційно відносяться до високоякісного сортового скла; окись свинцю сприяє підвищенню густини скла, поліпшенню оптичних властивостей, зокрема прозорості, проте їх виробництво пов'язано з певними труднощами, серед яких висока токсичність і дефіцитність сировини [6].

Згідно з сучасними стандартами, позначеними у Директиві Європейського Союзу за № 64/493/ЄС, вироби, які мають менш 10 % оксидів вважаються кришталевим склом, до 24 %  $\text{PbO}$  – мало-свинцевим кришталем (кристаліном); від 24 до 30 %  $\text{PbO}$  – кришталем (Lead Crystal); більш 30 %  $\text{PbO}$  – елітним кришталем (Full Lead Crystal). За діючими на території України стандартами хімічний склад посудного кришталю регламентовано ГОСТ 24315-80 «Посуда і декоративні изделия из стекла». Більша частина скляного посуду виробляється з натрійкальційсилікатного скла, проте на відміну від тарного через специфічні вимоги до якості та різноманітні процеси формування воно насичене іншими хімічними елементами [2].

Виділення невирішених раніш частин загальної проблеми.

Проблемам радіаційних ефектів у стеклах, впливу на них методів обробки, присвячені роботи [4, 7], у яких відмічена роль теплових процесів, де теорія зміни фазового складу силікатних стекел під дією опромінення ґрунтується на концепції поліморфізму. Досвід застосування здрібненого бою скла кришталевому посуду та рентгенівського обладнання для формування рентгенозахисних метал-скляних електродугових покриттів викладено у роботах [8, 9], проте не розглянуто питання одержання скляних порошків, не досліджено морфологію частинок та їх структурні особливості у відповідності з діаграмами стану. У сучасній літературі у повній мірі викладено технологічні напрямки одержання скляних виробів як загального, так і вузько-спеціалізованого призначення [10], висвітлено фізико-хімічні процеси, що відбуваються на кожній зі стадій їх виробництва [11], проте відсутні відомості про технології переробки битого кришталевому скла, не описується вплив температурних чинників на їх структурний стан.

**Мета роботи** полягає у аналізі морфології порошків стекел систем  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  і  $\text{K}_2\text{O-PbO-SiO}_2$ , одержаних сухим розмелом скляного бою, та дослідження процесів їх розм'якшення в умовах термічного впливу.

Для досягання поставленої мети в роботі необхідно вирішити наступні **завдання**:

- 1) дослідити форму, розмір і хімічний склад порошків, одержаних сухим розмелом бою кришталевому посуду та скла рентгенівського обладнання;
- 2) проаналізувати вплив температури на їх структуру у відповідності з діаграмами стану силікатних систем;
- 3) на прикладі застосування високотемпературних технологій, зокрема електродугового наплення, дослідити процеси розм'якшення скляних порошків та їх морфологічні зміни.

Виклад основного матеріалу.

**Вихідні матеріали для одержання порошків.** Розвиток сучасних технологій спрямовано на відмову від дорогоцінної та дефіцитної сировини, поставки якої залежать від виробництв, розташованих на територіях інших країн. Тому у роботі розглянуто можливість застосування для композиційних електродугових покриттів скляних порошків,

одержаних шляхом сухого розмелу побутових відходів, зокрема кришталевого посуду (ГОСТ 24315-80), до хімічного складу якого входять, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 70,0;  $\text{NaO}_3$  – 20,0;  $\text{CaO}$  – 8,0;  $\text{V}_2\text{O}_3$  – 2,0, що дозволяє його віднести до системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ . Для досліджень використано скляний бій кришталевого посуду (бокалів) – білого кольору, прозорого, блискучого. За скло системи  $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$  обрано випадково зруйноване після тривалої експлуатації скло дифрактометра (скло марки крон-флінт ТФ10), яке містить у своєму складі мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 55...57,33;  $\text{K}_2\text{O}_3$  – 1,34...11,0;  $\text{PbO}$  – 33...40.

*Одержання порошків стекол та методики їх дослідження.* Порошки одержано шляхом сухого розмелу у кульовому млині барабанного типу (частота обертання ротора 800 об/хв, час розмелу – 20 хв) попередньо здрібненого у дробарці до розміру 10 мм битого скла. Застосування саме способу сухого розмелу дає змогу одержати частинки скла із середнім розміром 40...70 мкм несферичної форми, що сприятиме додатковому наклепу підкладки при електродуговому напиленні покриттів. Якісний і кількісний вміст елементів досліджено на вихідних зразках скляного бою за допомогою мікрозондового рентгеноспектрального аналізу (МРСА) [12] з використанням електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЭММА-102-02 з роздільною здатністю 5 нм. Для утворення електричного контакту на поверхні зразків за допомогою установки ВУП5 (Вакуумний універсальний пост) нанесено тонкий ( $\approx 1-2$  мкм) шар алюмінієвого покриття. Форму та розмір порошків досліджено за допомогою оптичного мікроскопа ММР-2Р, обладнаного цифровою камерою Delta Optical HDCT-20С. Рентгеноструктурний аналіз (РСА) порошків виконано на установці ДРОН-4 у випромінюванні заліза  $\text{Fe}_{\text{K}\alpha=0,193728}$  ( $U = 25$  кВт,  $I = 28$  мА), для чого застосовано попередньо спресоване навіщення здрібнених порошків. Дослідження середнього розміру порошків та їх фактору форми проведено методами металографічного аналізу з використанням засобів статистичної обробки

одержаних експериментальних даних [12, 13]. Мікротвердість скляних включень виміряно на спеціально підготовлених мікросліфах за ГОСТ 9450-76 на приладі ПМТ-3 з навантаженням на індентор – 200 г.

*Експериментальні дослідження температурних факторів.* Вплив температури на структурний стан і розм'якшення скляних порошків досліджено на прикладі їх термічного оброблення та електродугового напилена при додаванні їх до складу напилених покриттів із суцільнотягнутих дровів марок Св-АМГ5 (ГОСТ 7871-75) і Св-08Г2С (ГОСТ 2246-70). Експериментальні роботи з термічного оброблення здійснено для вільно засипаного у графітовий контейнер порошку з його наступним нагріванням зі швидкістю підйому температури  $40$  °С/хв до  $600$  °С у лабораторній печі СНОЛ-1,6.2.08/9-М1 з окисною атмосферою. Електродугове напilenня покриттів здійснено на сталеву підкладку зі Ст3, (ГОСТ 380–2005) за допомогою модернізованого металізатора ЕМ-14 за рекомендованими автором роботи [14] режимами: струму – 80...140 мА; напруга – 25...28 В; тиск повітря – 0,4...0,6 МПа; дистанція напилена – 90...100 мм). Структурні зміни, які відбуваються у скляних порошках через температурний вплив, досліджено методами РСА і МРСА, результати яких зіставлено з діаграмами стану  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  і  $\text{PbO}-\text{SiO}_2$  [15]. Міцність зчеплення покриттів ( $\delta = 2$  мм) з підкладкою визначено шляхом рівномірного поздовжнього розтягування пластини розміром  $140 \times 100 \times 3,5$  мм, де величина адгезії ( $\sigma_{\text{відр}}$ ) характеризується силою, віднесеною до одиниці площі контакту, для чого використано розривну машину ІР 5057-50; швидкість навантаження – 2,5 мм/хв.

*Результати досліджень хімічного складу, морфології та структури порошку скла системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ .* Одержані результати наведені у вигляді спектограм з елементним складом (рис. 1) та гістограм розподілу частинок порошку за розміром та фактором форми (рис.2).

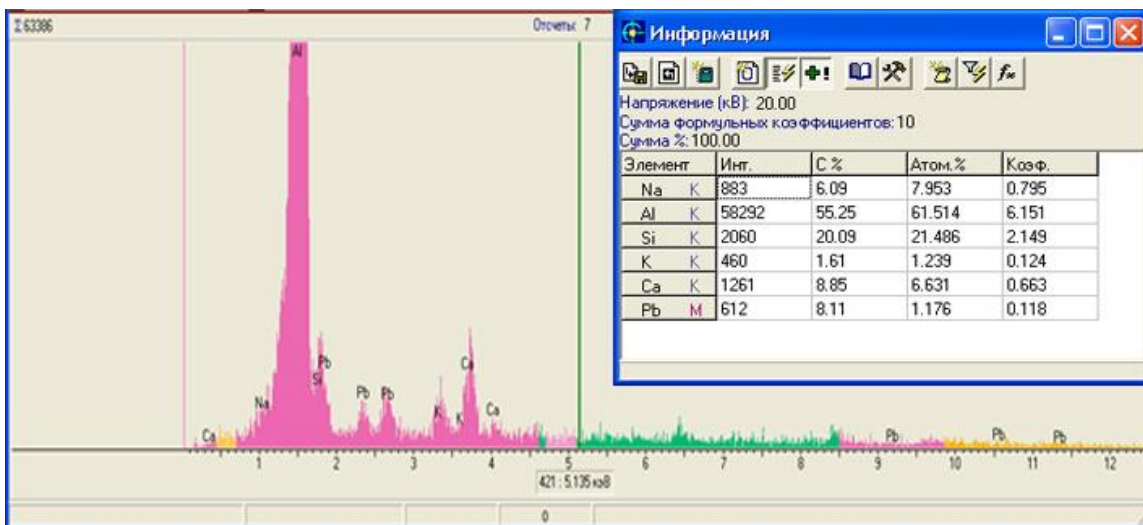


Рис. 1. Результати МРСА зразків посудного кришталевого скла

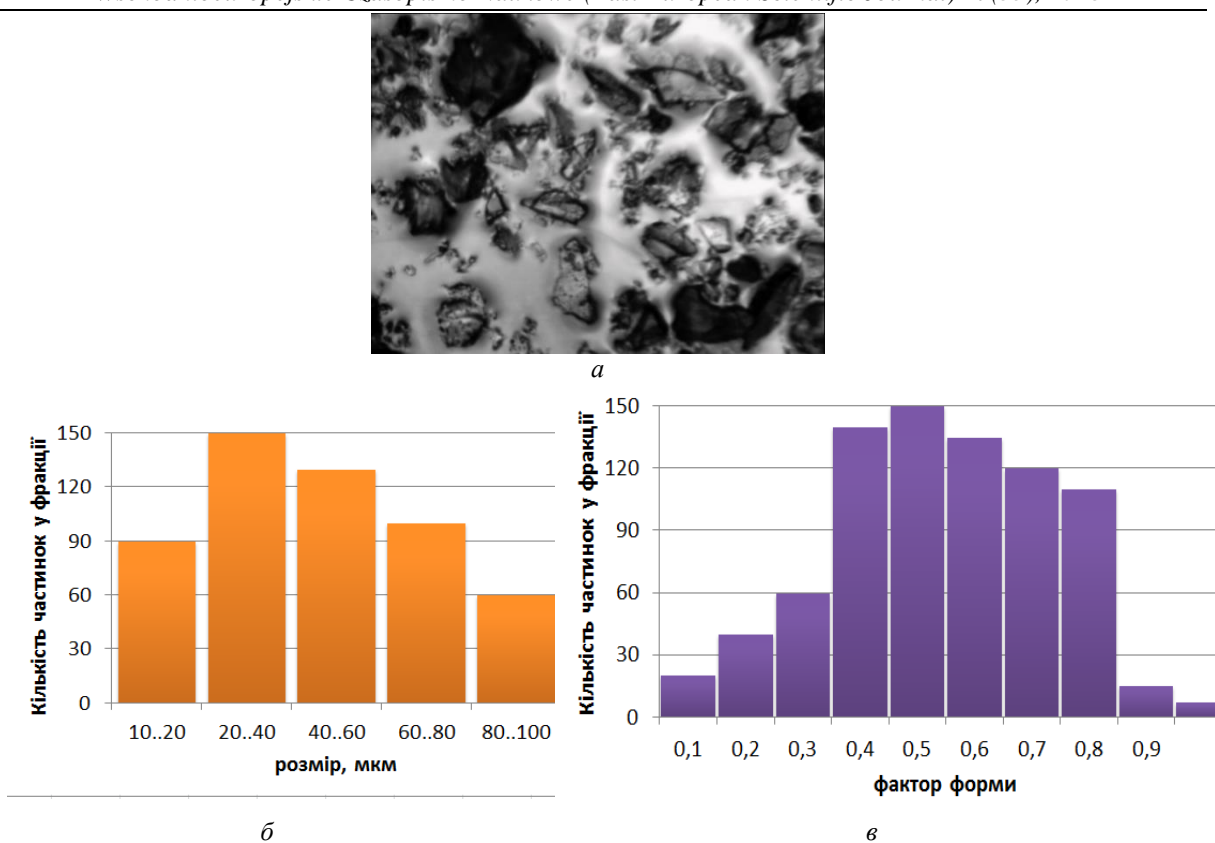
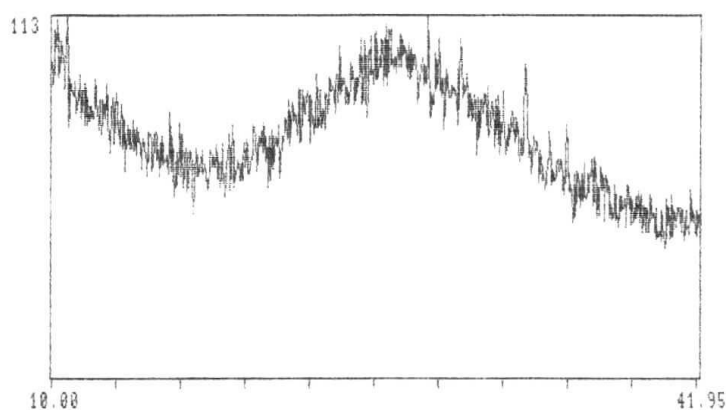


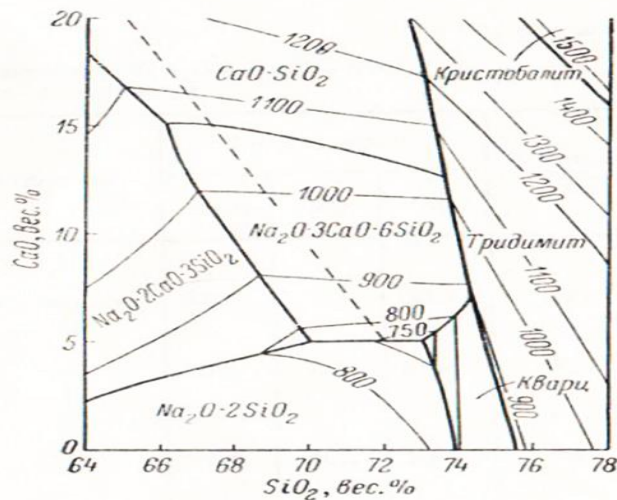
Рис. 2.

Результати досліджень морфології частинок одержаного порошку: *а* – оптична мікрофотографія,  $\times 350$ ; *б* – гістограма розподілу за розміром; *в* – гістограма розподілу за фактором форми

Проведений МРСА показав наявність на спектрограмі (рис. 1) спектрів Na, Ca, Si, Pb, K і Al (Al як результат металізації скла при прободіготовці); виходячи з інтенсивності спектрів Pb дослідне скло можна віднести до кришталевого. Термічне оброб-

лення до 600 °С, що за даними робіт [9, 16] відповідає температурі закінчення процесу розм'якшення скла, призводить до оплавлення частинок з порушенням форми (рис. 3, *а*); проте спеченого агломерату не отримано.

*а**б*



в

Рис. 3. Вплив температури нагрівання ( $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) на структуру порошку у відповідності з діаграмою стану: а – оптична мікрофотографія (а,  $\times 500$ ); б – фрагмент дифрактограми; в – діаграма стану частини потрібної системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  (за Моресем) [15]

Результати PCA (рис. 3, б) показали їх загальну рентгеноаморфність з наявністю вмісту кристалічної модифікації  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ , що відповідає діаграмі стану  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  [15] (рис. 3, в). Враховуючи фізико-хімічні процеси, що відбуваються при варінні кристалевого скла [9, 16] та одержанні з нього виробів, зіставлення результатів PCA і МРСА з діаграмами стану силікатних систем [15] можна зробити висновок про однорідну структуру одержаних скляних порошків.

Результати досліджень хімічного складу, морфології та структури порошку скла системи  $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ . Для проведення експериментальних досліджень використано прозорий лист рентгенозахисного скла дифрактометра світло-жовтого кольору, який після тривалої експлуатації було випадково зруйновано; температурний інтервал його розм'якшення становить  $430\text{...}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Як відомо з робіт [6, 16] варка рентгенозахисного опти-

чного скла відбувається у скловарних печах при температурі  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  у спеціальних вогнетривких горщиках; для досягнення однорідного стану скломасу постійно перемішують та до складу шихти додають до 40 % склобою того ж самого складу, що й скло, та просвітлювальні речовини (наприклад, сірчано-кислий натрій). Для запобігання розтріскування під час охолодження заготовка зазнає відпалювання у електропечах при температурі  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  з повільним охолодженням (навіть протягом 6...8 днів). Заключною обробкою є полірування з нанесенням тонких прозорих плівок для покращення спеціальних, зокрема оптичних властивостей. Проте під час тривалої експлуатації хімічний склад скла може змінюватися. Так, за результатами МРСА (рис. 4) у складі скла виявлено не тільки спектри Na, Si, Pb, а й інших компонентів, які через дифузійне насичення під час тривалої експлуатації та додаткову обробку увійшли до складу скла.

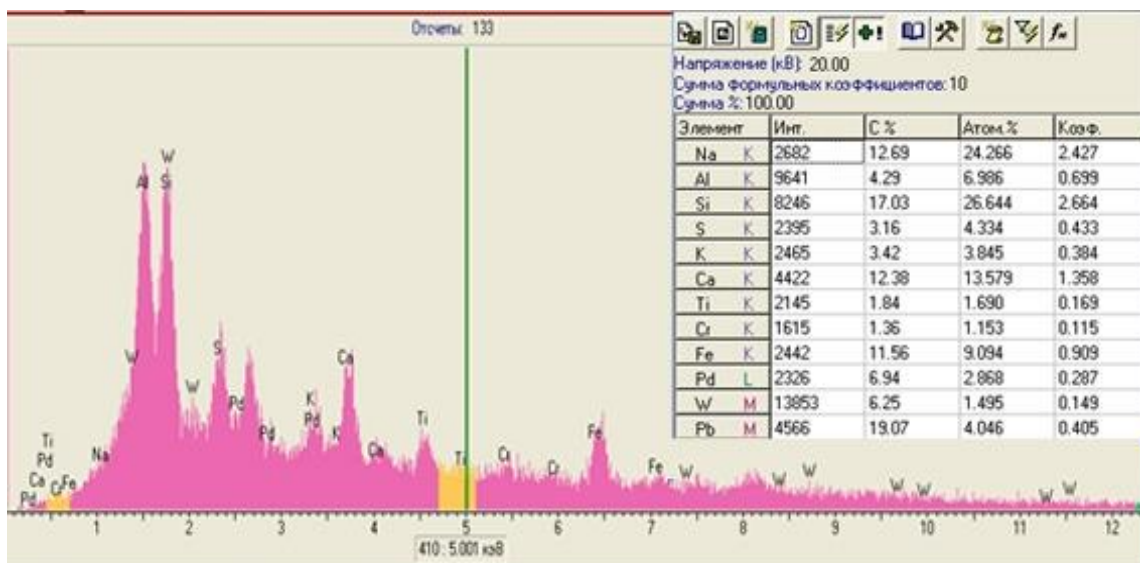
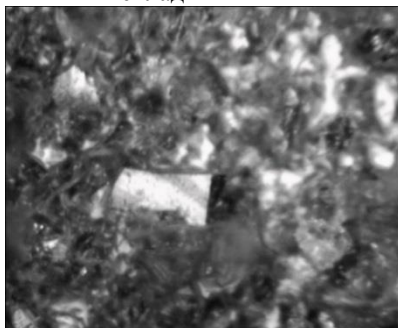


Рис. 4. Результати МРСА зразків рентгенозахисного оптичного скла

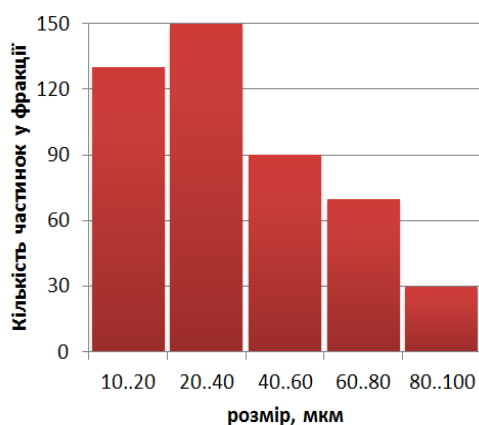
Наявність спектрів Ca, Ti, Fe, Cr, S пов'язано з технологією виробництва, спектрів Cd – обумовлено тривалою експлуатацією в електроконтактних вузлах, дією температур та рентгенівського випромінювання; спектрів W – наслідок шліфування та полірування, Al – металізації для поліпшення контакту з мікрозондом. Таким чином, дослідне скло є багатокомпонентною системою, на хімічний склад

якого безпосередньо вплинули специфічні умови тривалої експлуатації.

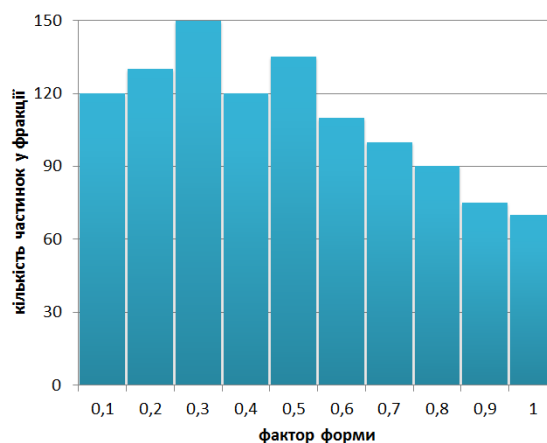
Результати досліджень форми та розміру частинок (рис. 5) показали, що одержаний сухим розмелом порошок має губчасту форму, середній розмір фракції становить 50 мкм та при нагріванні до  $t = 550\text{ }^\circ\text{C}$  зберігають аморфний стан.



a



б

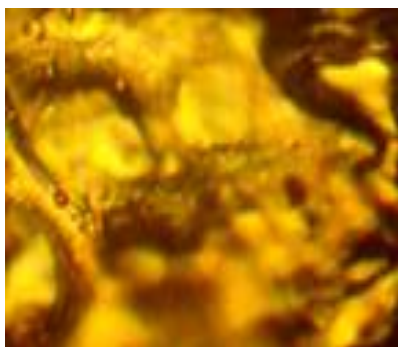


в

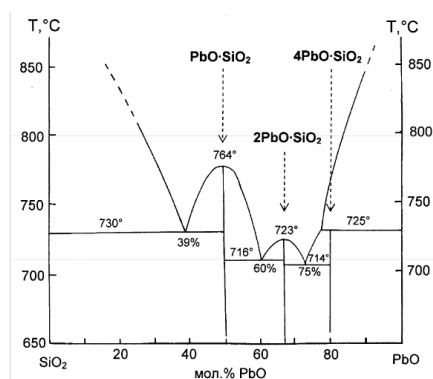
Рис. 5. Результати досліджень морфології частинок одержаного порошку: а – оптична мікрофотографія,  $\times 350$ ; б – гістограма розподілу за розміром; в – гістограма розподілу за фактором форми

Мікроструктурні дослідження (рис. 6, а) термічно оброблених до температури  $600\text{ }^\circ\text{C}$  порошків, показали поверхнєве оплавлення частинок без порушення їх форми. Результати МРСА показали, що при нагріванні у окисному середовищі на відміну

від атмосфери водню [6] хімічний склад порошку не змінюється. За аналізом діаграми стану (6, б) у області певних концентрацій PbO і SiO<sub>2</sub> дослідне скло має однорідну структуру.



а



б

Рис. 6. Вплив температури нагрівання ( $t = 600\text{ }^\circ\text{C}$ ) на морфологію і структуру порошку скла у відповідності з діаграмою стану:

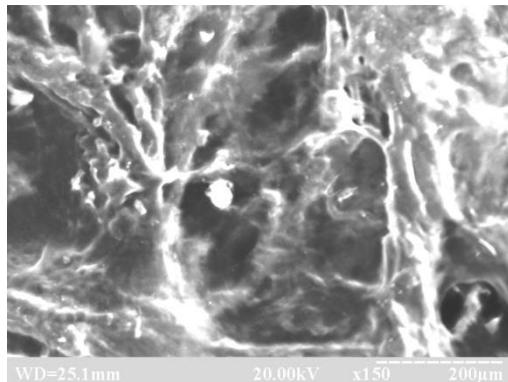
а – оптична мікрофотографія ( $\times 500$ ); б – діаграма стану PbO–SiO<sub>2</sub> [15]

Одержані результати розширюють наукові уявлення про стан і структуру одержаних порошків стекол і далі беруться до уваги при поясненні фізико-хімічних процесів структуроутворення електродугових покриттів.

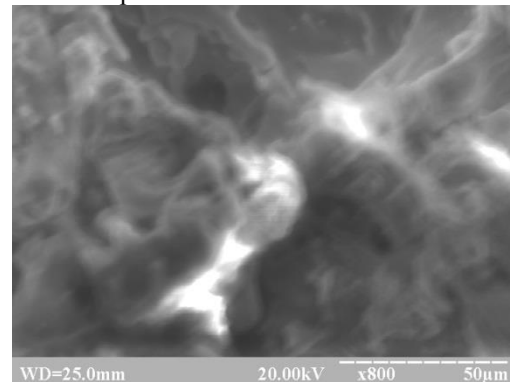
*Розм'якшення скляних порошків під дією електродугового напилення.* Процес електродугового напилення протікає у режимі безперервної подачі скляних наповнювачів у високотемпературну зону електродугового розряду, де вони перемішуються з краплями розплавленого металу і рівномірно розподіляються по об'єму покриття. За думкою автора роботи [14], скляні частинки при напиленні композиційних покриттів знаходяться у струмені 0,6...2,0 мс, тому не зазнають температурних навантажень. Для виявлення закономірностей структуроутворення застосовано комплексний підхід, який включає в себе структурні дослідження за електронно-мікроскопічними знімками з чіткими зображеннями скляних частинок, аналіз спектрограм, знятих зі зворотної поверхні відірваних покриттів та експериментальних даних щодо міцності зчеплення покриттів з підкладкою; зіставлення інформації з результатами розрахунків адгезійної та когезійної міцності.

При електродуговому напиленні скляні частинки зазнають часткового оплавлення через термічну дію під час обволікання рідким розплавленим металом, залишаючись рентгеноаморфними. Проте

на поверхні поділу метал–скло нові фази не утворюються. Це пояснюється тим, що порошок одержано здрібненням скляних виробів, які у процесі виготовлення пройшли стадії гомогенізації і термічної обробки, що виключає їх структурну неоднорідність. При формуванні електродугових покриттів на основі Св-АМг5 суцільні скляні частинки внаслідок більш низьких температур плавлення Al зазнають менших температурних навантажень і поверхневого оплавлення (рис. 7) і у порівнянні з покриттями на основі Св-08Г2С мають більш низьку міцність зчеплення:  $\sigma_{\text{відр}} = 15...21$  МПа (табл. 1). Ущільненню покриття і підвищенню його міцності зчеплення сприяє утворення і накопичення склофази: при напиленні частинки поверхнево оплавляються, вільний Si шляхом дифузії переходить до сталевій підкладки, про що свідчить зменшення його концентрації на зворотній поверхні покриття, як це показано на рис. 8 для покриття на основі Св-08Г2С. При додаванні до складу покриттів скла системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  інтенсивність спектрів Fe зменшується ( $\text{Fe} \approx 90,56\%$ ), проте на рис. 8, а можна побачити спектри Mn, які накладаються на спектри Fe, його вміст ( $\text{Mn} \approx 2,48\%$ ) дещо перевищує концентрацію у Св-08Г2С (ГОСТ 2246-70), що обумовлює формування адгезійної міцності за рахунок дифузійних процесів з підкладкою Ст3 (ГОСТ 380-94, ГОСТ 5521-93). Це пояснює підвищену міцність зчеплення  $\sigma_{\text{відр}}$  саме цих покриттів (табл. 1) у порівнянні з покриттями з іншими наповнювачами.



а



б

Рис. 7.

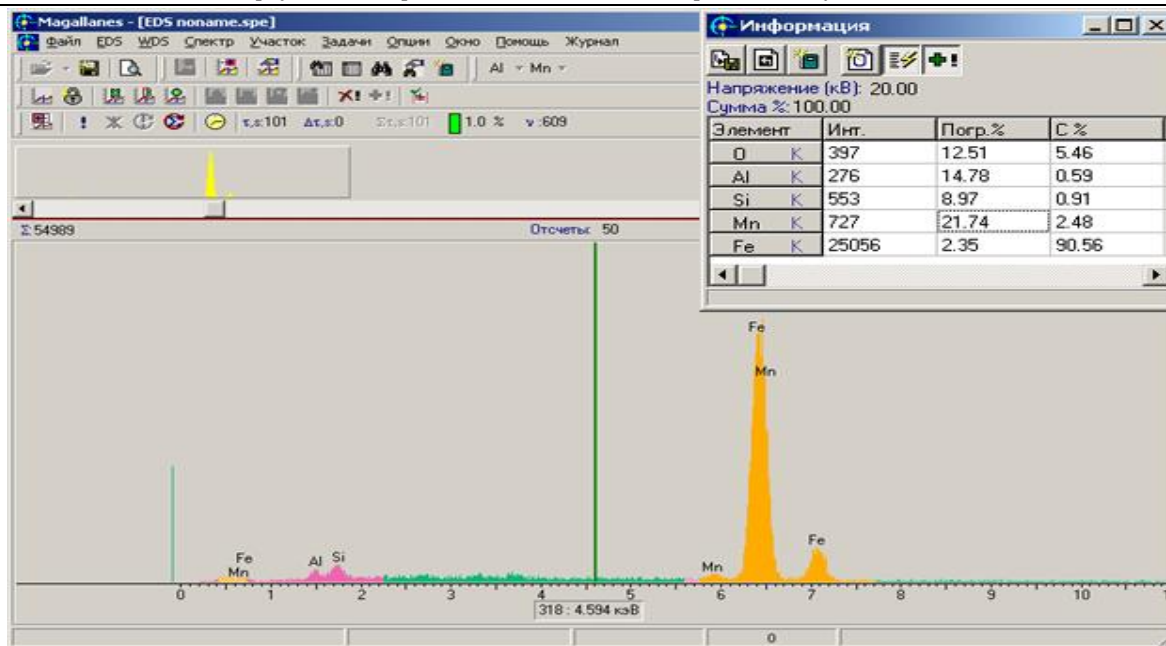
Електронно-мікроскопічний знімок поверхні покриття на основі Св-АМг5, наповненого порошком скла:

а –  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ; б –  $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$

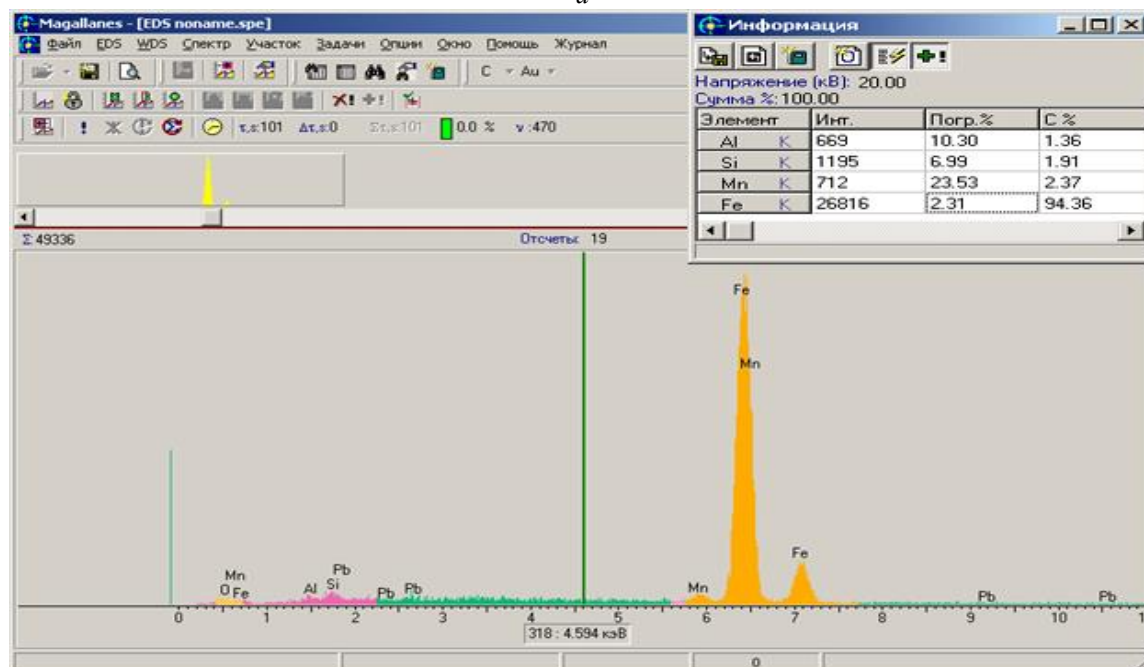
Таблиця 1

Концентрація елементів і міцність зчеплення покриттів на основі Св08Г2С з підкладкою Ст3

Скляний наповнювач	Концентрація елементів у покриттях, мас. %					$\sigma_{\text{відр}}$ , МПа
	Fe	Mn	Si	Al	O	
Скло системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$	90,56	2,48	0,91	0,59	5,46	27,0
Скло системи $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$	94,36	2,37	1,91	1,36	–	15,1



а



б

Рис. 8. Результаты МРСА зворотньої поверхні покриття на основі Св-08Г2С, наповненого порошком скла: а –  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ; б –  $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$

На спектрограмі (рис. 8 б), знятій зі зворотньої поверхні покриття, наповненого склом системи  $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ , крім спектрів, наявність яких узгоджується з діаграмою стану  $\text{Al}-\text{Fe}-\text{Si}$  [17], можна побачити спектри  $\text{Pb}$ , які відображають достатню кількість і стан скляних включень та свідчать про неповну розчинність оксиду  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  у  $\text{SiO}_2$ . Згідно з діаграмою стану  $\text{PbO}-\text{SiO}_2$  (рис. 6 б) скляні частинки, температура яких вище температури  $720^\circ\text{C}$ , набувають евтектичного стану. Про їх достатньо високий вміст (на рівні  $30 \pm 7\%$  об'ємн.) у складі електродугових покриттів свідчить рівномірний розподіл  $\text{Pb}$  з невисокою інтенсивністю спектрів і наявність на дифрактограмах однієї кристалічної фази –  $\alpha\text{-Fe}(110)$ .

Когезійну (нормальні напруження) та адгезійну (тангенціальні напруження) міцність покриттів приблизно розраховували за методикою, описаною у роботах [18] через формули (1) і (4), для чого пластинки Ст 3 розміром  $140 \times 100 \times 3,5$  мм з нанесеним з одного боку метал-скляним покриттям ( $\delta = 2$  мм) зазнавали розриву на розривній машині ІР 5057-50 зі швидкістю  $2,5$  мм/хв

$$\sigma_n = \frac{2\varepsilon_o}{hk^2} \cdot \frac{G_o/H \cdot G_n/H}{G_o/H + G_n/H} \left( 1 + \frac{chkz}{chkl} \right), \quad (1)$$

де  $\varepsilon_o$  – модуль зсуву матеріалу основи (тобто сталеві пластили);  $h$  – товщина покриття;  $H$  – тов-



щина покриття й основи;  $G_o$ ,  $G_n$  – модуль зсуву відповідно основи і покриття;  $k$  – коефіцієнт, який корелює значення модулів пружності і зсуву матеріалів основи і покриття:

$$k^2 = 2tl \left( \frac{1}{E_n F_n} + \frac{2}{E_o F_o} \right) \quad (2);$$

$$l = \frac{G_o / H \cdot G_n / h}{G_o / H + G_n / h} \quad (3),$$

де  $F_o$ ,  $F_n$  – площа поперечного перетину основи і покриття;  $z$  – координата ділянки руйнування покриття;  $c$  – піддатливість поперечного перетину,

яку виражено як  $c = \frac{1}{E_n F_n} + \frac{2}{E_o F_o}$  [18].

$$\tau = \frac{\varepsilon_o k}{t \left( \frac{1}{E_n F_n} + \frac{2}{E_o F_o} \right)} thkl \quad (4)$$

де  $t$  – ширина пластини з покриттям.

Результати розрахунків показали, що когезійна міцність метал-скляних покриттів  $\sigma_n$  складає 24...28 МПа, що приблизно прирівнюється до адгезійної міцності:  $\tau = 20...25$  МПа. За результатами МРСА встановлено, що елементний склад скла у порівнянні з вихідним станом (рис. 1, 4, 8) не змінено. Мікротвердість  $H_{\mu 200}$  включень натрійсилікатного скла у складі покриттів становить 1400...1420 МПа, свинцевмісного скла – 1350...1370 МПа.

Одержані результати розширюють наукові уявлення про стан і структуру скляних дисперсних систем і далі беруться до уваги при поясненні фізико-хімічних процесів структуроутворення нових метал-скляних електродугових покриттів.

#### Висновки і пропозиції

1. З битого скла кришталевого посуду та оглядового екрану рентгенівського дифрактометра шляхом сухого розмелу у кульовому млині барабанного типу одержано порошки дисперсністю 10...90 мкм, переважно середньої тонкості губчастої форми, які за результатами мікрозондового рентгеноспектрального аналізу відносяться до стекол систем  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  і  $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ .

2. Встановлено, що під час відпалювання порошків до температури 600 °С відбувається поверхневе оплавлення частинок, проте зберігається їх рентгеноаморфність.

3. При електродуговому напиленні одержані скляні порошки зазнають часткового оплавлення через термічну дію під час обволікання рідким розплавом металом, залишаючись рентгеноаморфними; на поверхні поділу метал-скло нових фаз не утворюється.

#### Література.

1. Костогряз, К. П. Переработка сырья и ресурсосбережение // Энерготехнологии и ресурсбережение. – 2012. – № 5. – С. 60–70.  
2. Павлушкин, Н. М. Стекло : справочник / под ред. Н. М. Павлушкина. – М. : Стройиздат, 1976. – С. 324–345.

3. Своллоу, А. Радиационная химия органических соединений / А. Своллоу ; пер. с англ. – М.: Изд-во иностранной лит-ры, 1963. – 396 с.

4. Бреховских, С. М. Радиационные эффекты в стеклах / С. М. Бреховских, Ю. Н. Викторова, Л. М. Ланда. – М. : Энергоиздат, 1982. – 184 с.

5. Свинцевомістке скловолоконно для радіаційнозахисних композитів / Л. Р. Вишняков, Т. В. Грудіна, В. Д. Горобинська та ін. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2007. – № 1. – С. 97–100.

6. Гончаров, О. Ю. Оценка содержания составляющих свинцово-силикатных стекол / Ю. О. Гончаров, О. М. Канунникова // Журн. физической химии. – 2009. – Т. 83, № 12. – С. 2205–2210.

7. Радиационные центры окраски в активированных стеклах модельной системы  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$  / Т. В. Бочарова, Д. С. Сысоев, К. В. Щербаков и др. // Изв.е СПб ГТИ (ТУ). – СПб., 2015. – № 28. – С. 14–19.

8. Kazimirenko, Y. A. Radiation resistance of metal-glass coatings for floating composite structures / Y. A. Kazimirenko, V. V. Schlapatskaya // Shipbuilding & marine infrastructure. – 2015. – № 1 (3). – P. 111–121.

9. Казимиренко, Ю. О. Перспективи застосування металоскляних покриттів з підвищеними рентгенозахисними властивостями для конструкцій технічних засобів перевезення радіоактивних речовин / Ю. О. Казимиренко // Вісн. ЛДУ БЖД. – Л. : ЛДУ БЖД, 2013. – № 8. – С. 134–140.

10. Гулоян, Ю. А. Физико-химические основы технологии стекла / Ю. А. Гулоян. – Владимир : Изд-во «Транзит-Икс», 2008. – 736 с.

11. Даувальтер, А. Н. Хрустальные цветные и опаловые стекла / А. Н. Даувальтер. – М. : Гизлегпром, 1985. – 235 с.

12. Методы исследования материалов : монография [Текст] / А. В. Плохов, Л. И. Тушинский, В. И. Синдеев [и др.]. – М. : Мир, 2004. – 384 с.

13. Основы теории вероятности и математической статистики : учебник / К. В. Болдин, В. Н. Башлыков, А. В. Рукосуев и др. – М. : Финита : НОУВПО «МПСИ», 2010. – 488 с.

14. Карпеченко, А. А. Разработка технологии электродугового напыления композиционных покрытий с использованием порошковых материалов: дис. ... кандидата техн. наук 05.03.06 / Карпеченко Антон Анатольевич. – Николаев, 2012. – 158 с.

15. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 6. Системы керамических высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. Р.Г. Гребенщикова. – СПб : Наука, 1997. – 336 с.

16. Аппен А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.

17. Мальцев, М. В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов / М. В. Мальцев: 2-е изд. – М. :Металлургия, 1970. – 364 с.

18. Долгов, Н. А. Сопротивление деформированию и разрушению материалов с функциональными покрытиями : монография / А. Н. Долгов. – Т. : Крок, 2010. – 231 с.