

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА

КОВБАСЮК ТАРАС МИХАЙЛОВИЧ

УДК 669:621.3.048.3

**РОЗРОБКА СКЛОКЕРАМІЧНОГО МАТЕРІАЛУ ІЗОЛЯЦІЙНИХ
ПОКРИТТІВ ТОВСТОПЛІВКОВИХ НАГРІВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ
ВИСОКОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ**

Спеціальність 05.02.01 – Матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі прикладного матеріалознавства та обробки матеріалів Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти та науки України, м. Львів.

Науковий керівник – доктор технічних наук, професор,
Дурягіна Зоя Антонівна,
Національний університет «Львівська політехніка»
Міністерство освіти та науки України, завідувач
кафедри прикладного матеріалознавства та обробки
матеріалів (м. Львів).

Офіційні опоненти – доктор технічних наук, с.н.с.,
Долгов Микола Анатолійович
Інститут проблем міцності імені Г. С. Писаренка НАН
України, провідний науковий співробітник
лабораторії зміцнення поверхні елементів конструкцій
(м. Київ).

– доктор технічних наук, професор,
Сухова Олена Вікторівна,
Дніпропетровський національний університет імені
Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України,
професор кафедри експериментальної фізики та
фізики металів (м. Дніпро).

Захист відбудеться «26» березня 2018 р. о 14:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03 у Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: Київ-142, Україна, 03680, вул. Кржижановського, 3

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: Київ-142, Україна, 03680, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розісланий «21» лютого 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03,
кандидат технічних наук, с.н.с.



О.В. Хоменко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. З огляду на реформування економіки України гостро стоїть проблема переоснащення рухомого складу залізничного транспорту та міського електротранспорту. Тому удосконалення конструкції обігрівачів електротранспорту та підвищення їх ефективності – актуальна науково-технічна задача, рішення якої представлено у дисертації.

На даний час плоскі нагрівні елементи (ПНЕ – Flat Heating Element, Film Heating Element) ефективно замінюють існуючу елементну базу електро-нагрівних приладів з протяжними функціональними елементами. Завдяки почерговому розташуванню відносно тонких функціональних шарів на металевій підкладці забезпечується рівномірний розподіл температури за поверхнею, висока адгезія і постійний тепловий потік на контактній поверхні теплообміну. На сучасному етапі виробництва ПНЕ та синтезу його функціональних шарів використовують склоподібні пасти (фірма Du Pont) до складу яких входять дорогоцінні та токсичні метали. Існують фактори, що призводять до невисокої працездатності ПНЕ та передчасного виходу їх з ладу. До них відносять: короблення сталевोї підкладки, різницю теплового розширення та теплопровідності підкладки і покриття, нерівномірність товщин функціональних шарів, спосіб кріплення таких елементів до радіатора. Попередніми дослідженнями показана можливість одержання функціональних шарів на ПНЕ магнетронним розпиленням, що дало змогу формувати якісні покриття з відповідним рівнем електрофізичних та адгезійних властивостей. Але такий метод нанесення покриттів з огляду на технологічні особливості устаткування можна застосовувати за умов одиничного або дрібносерійного виробництва. В дисертації розроблено технологію синтезування функціональних покриттів на основі нових склокерамічних матеріалів та встановлено взаємозв'язок між технологічними режимами, структурою, станом підготовки поверхні матеріалу підкладки, діелектричного шару та їх експлуатаційними властивостями. Ця технологія маловитратна, екологічна та може бути використана для багатосерійного виробництва. Опираючись на закономірності зміни структури, фазового та напруженого стану поверхневих шарів, їх властивостей (що розроблені у працях Д.А. Геодокяна, Н.М. Павлушкина, З. Стрлада, З.А. Дурягіної та А.І. Тельмінова), в роботі обґрунтовано доцільність використання саме склокристалічних матеріалів на основі системи $PbO-B_2O_3-ZnO$.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконана на кафедрі прикладного матеріалознавства та обробки матеріалів Національного університету “Львівська політехніка” у відповідності до наукового напрямку кафедри “Розробка та оптимізація способів покращання функціональних властивостей матеріалів” у межах держбюджетної науково-дослідної теми: “Моделювання та синтезування нових багатокомпонентних функціональних матеріалів з прогнозованою структурою та властивостями” (державний реєстраційний номер № 0116U004142, 2016–2017 рр.). У процесі

виконання зазначених робіт автор брав безпосередню участь в удосконаленні методів досліджень, підготовці та проведенні експериментів, обробці одержаних результатів, формулюванні висновків та написанні статей.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розробка матеріалу та технології синтезування склокерамічних покриттів з керованою структурою, підвищеними адгезійними, мікромеханічними та фізичними властивостями для товстоплівкових нагрівних елементів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

1. Встановити особливості формування мікроструктури, мікротопографії поверхні, фазового складу та електрофізичних властивостей діелектричних шарів ПНЕ на основі склокерамічної системи $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

2. Розробити та оптимізувати технологічний процес синтезування матеріалу діелектричних покриттів склокерамічної системи $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, легованої оксидами Al_2O_3 , SiO_2 та BaO .

3. Запропонувати оптимальний метод попередньої підготовки поверхні підкладок зі сталі 40X13 для забезпечення високої адгезійної міцності та мікромеханічних властивостей синтезованих покриттів.

4. Встановити оптимальний хімічний склад вихідних склокерамічних сумішей системи $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ для формування оптимальної будову ізоляційних покриттів ПНЕ шляхом порівняльної оцінки їх теплових та електрофізичних властивостей.

Об'єкт дослідження. Вплив хімічного складу, технології синтезування та мікроструктури склокерамічних покриттів системи $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ на мікромеханічні, адгезійні, теплові та електрофізичні властивості.

Предмет дослідження. Склокерамічний матеріал покриттів системи $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, легованої оксидами Al_2O_3 , SiO_2 та BaO , що синтезовані на поверхні підкладок зі сталі 40X13 та сплаву АМг2.

Методи дослідження. Оптична, електронна мікроскопія, інтерференційна профілометрія, рентгенівський фазовий і мікрорентгеноспектральний аналізи, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, мікроіндентування, склерометрія, оптична інфрачервона тензометрія, синхронний термічний аналіз, дослідження теплових властивостей методом лазерного спалаху, електрофізичні дослідження.

Наукова новизна одержаних результатів. Розширено уявлення щодо формування фазового та хімічного складу, структури, адгезійних, мікромеханічних, теплових та електрофізичних властивостей функціональних діелектричних покриттів ПНЕ, синтезованих на основі розробленого склокерамічного матеріалу системи $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

1. *Вперше* для синтезу діелектричних шарів ПНЕ запропоновано використання склокерамічного матеріалу на основі системи $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (ситалоцемент), легованої оксидами Al_2O_3 , SiO_2 та BaO (патент України № 102986). Раніше такі дані відомі не були. Це дало можливість отримати мінімальний розкид значень теплових властивостей (теплопровідність 18–24

Вт/м·К) між підкладкою зі сталі 40X13 та синтезованими покриттями у поєднанні із високими значеннями їх електричної міцності ($15\text{--}22 \cdot 10^6$ В/м).

2. *Вперше* встановлено, що об'ємна частка пор склокерамічного матеріалу на основі системи $\text{PbO}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{ZnO}$ зменшується від 19,7% до 4,1% в результаті легування оксидом BaO . Це сприяє сублімації органічних розчинників з об'єму покриття, внаслідок зниження температури склоутворення від 358 до 328 °С.

3. *Вперше* встановлено, що легування матеріалу покриття системи $\text{PbO}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{ZnO}$ оксидами: BaO до 1,7%, Al_2O_3 до 1%, SiO_2 до 2% дозволяє отримати максимальні значення напруги пробою (1850 кВ) та мінімальні діелектричні втрати за малих частот та температур 25...200 °С, в результаті зменшення впливу релаксаційних процесів на границях пор та інших дефектів покриття.

4. *Вперше* для прогнозування адгезійної міцності діелектричних покриттів до підкладки із сталі 40X13 та резистивних покриттів до діелектричних шарів використано метод визначення вільної поверхневої енергії методом оптичної тензометрії, що дозволило встановити взаємозв'язок між мікромеханічними властивостями покриття і мікротопографією поверхні підкладки.

Практичне значення отриманих результатів. За результатами роботи запропоновано методологію синтезування функціональних покриттів на основі склокераміки системи $\text{PbO}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{ZnO}$ легованої оксидами Al , Ba та Si , які порівняно з відомими методами дозволяють одержати покриття рівномірні за товщиною, що володіють високими адгезійними, електрофізичними, теплофізичними властивостями та уоднорідним рельєфом поверхні. Ефективність цих покриттів полягає у підвищенні їх експлуатаційної надійності, екологічності та зменшенні собівартості при виробництві плівкових нагрівних елементів для обігрівачів громадського транспорту та рухомого складу залізниці, теплових завіс у технологічних приміщеннях, побутових обігрівачів тощо.

1. Розроблено установку для синтезування легкоплавких склокристалічних покриттів та емалей, в якій нагрівання здійснюється контактним способом від нагрівача до підкладки через плоский нагрівний елемент в запрограмованому режимі терморегулятора. Раніше такі дані не були відомі. Це дозволило скоротити енергоємність процесу термічної обробки склокерамічних покриттів системи $\text{PbO}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{ZnO}$, підвищити їх якість та працездатність внаслідок забезпечення мінімального розкиду температур (± 3 °С) поблизу критичних точок початку/закінчення процесів склоутворення та кристалізації.

2. Запропоновано способи формування ізоляційного покриття на основі ситалоцементу марки СЦ 90–1 (патент України № 102986, опублік. 25.11.2015, бюл. № 22) та на основі оксиду магнію на плоскому нагрівному елементі (патент України № 102872, опублік. 25.11.2015, бюл. № 22).

3. Для ТЗОВ ПКВП «КРЕДУВ» розроблено технічні рекомендації щодо формування на підкладках із сталі 40X13 діелектричних покриттів на основі склокераміки системи $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ різного хімічного складу. Розроблені рекомендації враховані для удосконалення технології виробництва ПНЕ для калориферів рухомого складу залізниці та електротранспорту з очікуваним економічним ефектом 180000 гривень із розрахунку на 6000 нагрівних елементів (акт про використання технічних рекомендацій додається).

4. Матеріали дисертації впроваджено у навчальний процес Національного університету «Львівська політехніка» при викладанні лекційних курсів та лабораторних робіт з дисциплін «Сплави з особливими властивостями», «Матеріалознавство», «Фізика та хімія поверхні», «Поверхнева обробка» для спеціальностей 132 – матеріалознавство та 136 – металургія (акт впровадження додається).

Особистий внесок здобувача. У дисертації узагальнено результати досліджень, які були виконані автором на кафедрі прикладного матеріалознавства та обробки матеріалів Національного університету «Львівська політехніка» під керівництвом д.т.н., професора Дурягіної З.А.

Автором дисертації разом з керівником сформульовано основні ідеологічні підходи, мету та завдання досліджень, проаналізовано та узагальнено отримані результати. Автором особисто проведено аналіз літературних даних, підготовлені об'єкти для досліджень. Автор брав безпосередню участь у проведенні експериментів та обговоренні експериментальних результатів, написанні статей та підготовці доповідей на конференціях. В опублікованих у співавторстві статтях [1-6] здобувачем проведено синтезування функціональних шарів, виконані дослідження їх структури та властивостей, здійснена обробка даних та аналіз одержаних результатів, а також підготовлено їх до друку. Вклад дисертанта у цих роботах був визначальним.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на науково-технічних конференціях:

XII Міжнародний симпозіум українських інженерів-механіків у Львові (Львів, 2015), International meeting «Clusters and nanostructured materials» (Uzhgorod, 2015), Vth and VIth International youth science forum «LITTERIS ET ARTIBUS» (Lviv, 2015, 2016), Науково-технічна конференція «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем» (Київ, 2016), International student academic session «Materials and Technologies of 21st century» (Poland, Katowice, 2016), V Наукова конференції «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» (Київ, 2016), V Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь–Россия–Украина» (Беларусь, Минск, 2016), X міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів»: (Київ, 2017), International Conference MICROTERM 2017 - Microtechnology and Thermal Problems in Electronics (Lodz, Poland, 2017).

Публікації. Результати дисертації представлені у **17** друкованих наукових працях, у тому числі **5** статей у виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science, **1** стаття у фаховому виданні України, **9** матеріалів доповідей наукових конференцій; отримано **2** патенти України на корисну модель.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, 5 розділів, висновків та 2 додатків, викладена на 6,5 авторських аркушах, текст основної частини – 4,5 авторські аркуші, містить таблиць – 19, рисунків – 45, список використаних джерел з 101 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі представлено загальну характеристику роботи: обґрунтовано актуальність теми, визначено мету, задачі, об'єкт, предмет і методи досліджень, висвітлено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, особистий внесок здобувача, публікації, апробацію одержаних результатів дисертації та структуру дисертації.

У першому розділі наведено аналітичний огляд літературних джерел та проаналізовано існуючі методи синтезування функціональних покриттів на плоских нагрівних елементах. Встановлено переваги та недоліки вихідних матеріалів, які використовують під час виробництва діелектричних покриттів. Проведено аналіз альтернативних матеріалів на основі склокристалічних оксидних систем для синтезу функціональних покриттів. Проаналізовано праці Д.А. Геодокяна, Н.М. Павлушкина, З. Стрлада, З.А. Дурягіної та А.І. Тельмінова, А.П. Косташа, Б.С. Гросмана та ряду інших дослідників, які присвячені виготовленню ПНЕ. Розглянуто вимоги, які ставлять до функціональних властивостей діелектричних шарів плоских нагрівних елементів. Здійснено моніторинг причин передчасного виходу з ладу нагрівачів під час експлуатації, що враховано при виборі технологічного процесу та вихідних матеріалів для формування функціональних покриттів.

З огляду на це для синтезу діелектричного шару ПНЕ показано доцільність використання матеріалів на основі склокристалічних оксидних систем, які володіють високими ізоляційними характеристиками і до складу яких не входять дорогоцінні та токсичні метали. Ці міркування покладені за основу при формулюванні мети, завдання досліджень та окреслення основних методик їх розв'язання. Було сформульовано основну задачу досліджень, яка полягає у розробці склокерамічного матеріалу на основі системи $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ для ізоляційних покриттів товстоплівкових нагрівних елементів високої ефективності.

У другому розділі наведено обґрунтування методик синтезування та термічної обробки діелектричних покриттів, описано експериментальне обладнання та використані методики досліджень.

Для отримання покриттів з високими ізоляційними характеристиками, термічною та хімічною стабільністю, низькою собівартістю, синтезовано 4

склади порошкових сумішей склокерамічного матеріалу на основі системи $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$, хімічний склад яких наведено в таблиці 1. Діелектричні покриття наносили шлікерним методом на підкладки із сталі 40Х13 та сплаву АМг2. Для формування кристалічної структури покриття проводили оптимізацію режимів термічної обробки на спеціально сконструйованій установці.

Таблиця 1

Хімічний склад порошків для синтезу покриттів

Маркування	Хімічний склад, % мас.					
	PbO	ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO
СЦ 100–1	75,5	12,0	8,4	2,1	2,0	–
СЦ 90–1	75,3	11,6	8,5	2,1	0,8	1,7
СЦ 88	75,1	11,2	9,4	1,9	–	1,9
СЦ 90	75,3	11,6	8,5	2,1	–	2,5

Завдання поставлені у дисертаційній роботі вирішувались з використанням комплексу сучасних методів досліджень. Мікроструктуру та мікротопографію сформованих поверхневих шарів досліджували з використанням оптичної та сканувальної електронної мікроскопії. Елементний та фазовий аналіз покриттів досліджували за допомогою рентгеноструктурного, мікрорентгено-спектрального аналізів та методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Особливості будови поверхні сформованих покриттів та підкладок, структурно-геометричні параметри їх шорсткості визначали методом інтерференційної профілометрії.

Для визначення рівня адгезійної міцності покриттів використовували методи склерометрії, прямого відриву та зсуву покриття відносно підкладки. Методом оптичної тензометрії з вимірюванням кутів змочування різних речовин, досліджували рівень вільної поверхневої енергії підкладок. Це дало можливість прогнозувати адгезійну міцність функціональних шарів. Для визначення мікротвердості та модулю Юнга використовували методику мікроіндентування.

Методом диференціального термічного аналізу встановлювали температури фазових перетворень, що відбувались під час синтезу покриттів. Температурні залежності теплопровідності, температуропровідності та теплоємності досліджували з використанням методики лазерного спалаху на приладі Netzsch LFA–427. Електричну міцність сформованих шарів визначали на спеціально пристосованому для цих досліджень приладі ВУП-4 з джерелом високої напруги, що складалося із міліамперметра М 4200, кіловольтметра М 27М та резистора ДСР28. Температурні залежності питомого опору, тангенса діелектричних втрат та діелектричної проникності для синтезованих покриттів визначали з мостовим методом за допомогою тераметра Е6-13А та RLC-метра в режимі паралельної еквівалентної схеми.

У третьому розділі представлено результати досліджень мікроструктури, мікротопографії поверхні, фазового та елементного складу діелектричних

покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 90–1, СЦ 100–1, СЦ 88 та СЦ 90, синтезованих на підкладках зі сталі 40Х13 з різними показниками шорсткості.

Встановлено, що синтезовані діелектричні покриття володіють однорідною будовою з неглибокими округлими впадинами та голчастими виступами, висотою 0,8 – 1,1 мкм (Рис. 1, а), що в подальшому гарантуватиме високу адгезійну міцність нанесеного резистивного шару. Дослідженням мікроструктури поверхні діелектричних покриттів виявили присутність в їх будові дендритної складової (Рис. 1, б). Це позитивна ознака, оскільки саме кристалічна складова мікроструктури покриття системи $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ відповідає за високі функціональні властивості ізоляційного шару.

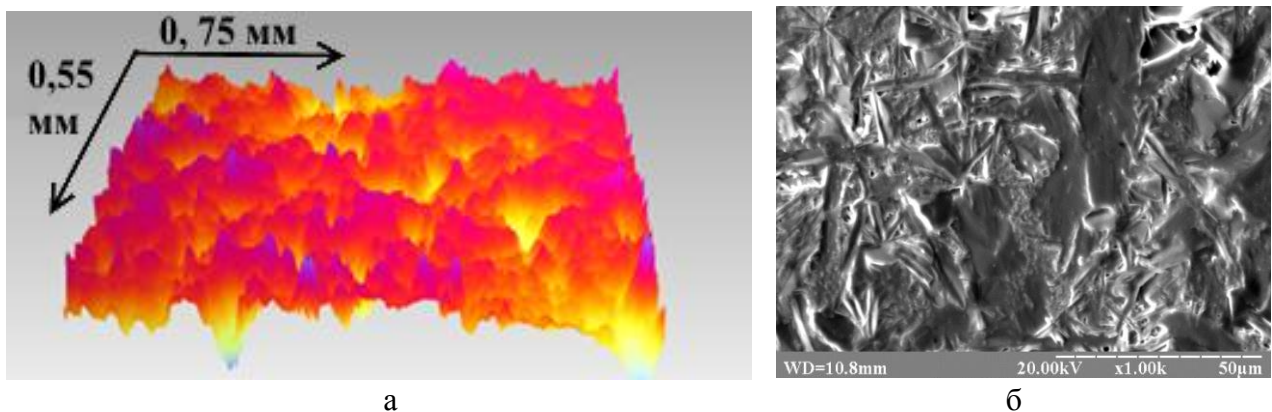


Рис. 1 – Мікротопографія (а) та мікроструктура (б) діелектричного покриття на основі склокристалічного матеріалу марки СЦ 100–1

Встановлено, що шорсткість поверхні залежить від розмірів кристалів вихідної дендритної структури, яка утворюється на поверхні покриттів під час синтезу. Легування системи $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ оксидом барію, який знижує температуру розтікання аморфного скломатеріалу на стадії синтезу, призводить до зменшення об'ємної частки пор від 19,7 % (покриття на основі СЦ 100–1) до 4,1 % (покриття на основі СЦ 90–1).

За допомогою методики мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що між нанесеними покриттями та підкладкою не відбувається утворення дифузійних чи перехідних зон. Про це свідчить різке падіння вмісту свинцю, в місці зчеплення покриття із підкладкою (Рис. 2).

Для більш точного визначення якісного та кількісного хімічного складу покриттів використано методику рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, оскільки вона дозволяє встановити присутність усіх хімічних елементів окрім водню та гелію. За результатами досліджень побудовано експериментальні дифрактограми (Рис. 3).

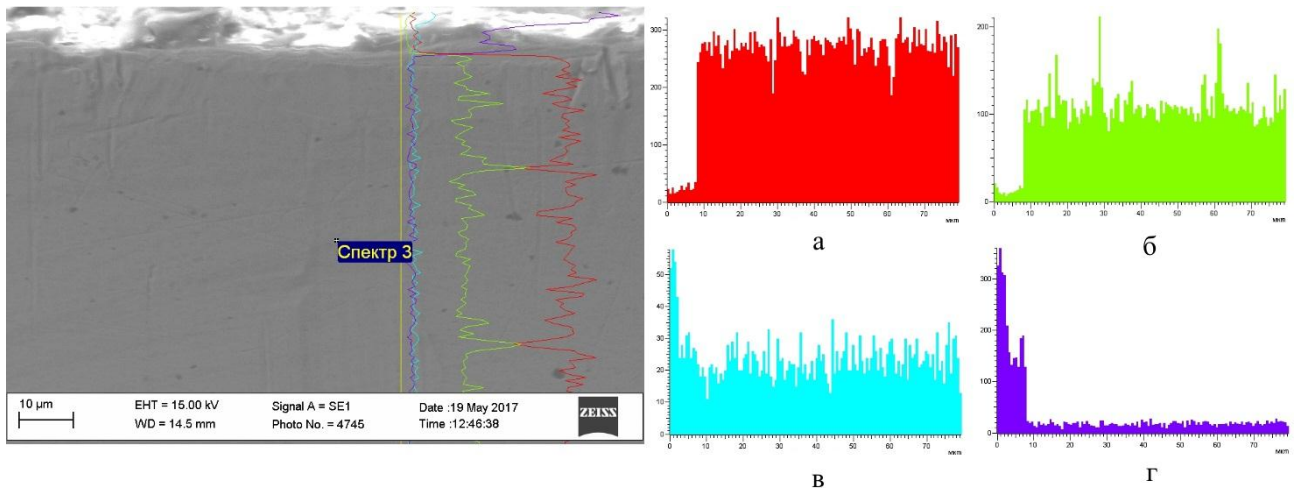


Рис. 2 – Результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу покриття на основі склокристалічного матеріалу марки СЦ 90–1 за глибиною шару: а – розподіл вмісту Fe; б – розподіл вмісту Cr; в – розподіл вмісту Si; г – розподіл вмісту Pb.

Встановлено, що елементний склад синтезованих покриттів відповідає складу вихідних порошків в межах похибки приладу (2%). Крім того, виявлено присутність сторонніх фаз (BaSO_4 – 0,15%, $\text{ZnS} + \text{ZnF}_2$ – 1,02% та B_4C – 0,28%), які могли утворитися під час тривалої ізотермічної витримки і взаємодії частинок порошку із залишками органічних розчинників.

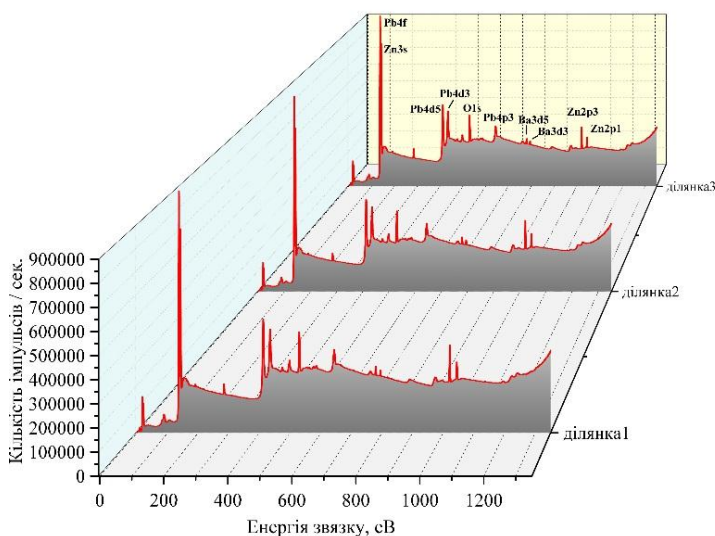


Рис. 3 – Результати рентгенівської фотоелектронної спектроскопії покриття на основі склокристалічного матеріалу марки СЦ 90–1

Дослідженням мікротопографії поверхні підкладок зі сталі 40X13 після різних видів механічної обробки встановлено показники їх шорсткості та особливості неоднорідної будови (Табл. 2). Підкладки, отримані методом електролітичного травлення, володіють найбільш розвиненою площею поверхні, порівняно із методами механічного та ручного шліфування, що забезпечуватиме їх максимальне зчеплення із нанесеним функціональним покриттям.

У четвертому розділі представлено результати досліджень адгезійних та мікромеханічних властивостей функціональних покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 90–1, СЦ 100–1, СЦ 88 та СЦ 90. Крім того було вивчено вплив вільної поверхневої енергії поверхні підкладок на адгезійну міцність синтезованих покриттів.

Таблиця 2

Параметри шорсткості поверхні підкладок зі сталі 40X13 після різних видів механічної обробки

Попередня обробка поверхні підкладки	Середнє арифметичне відхилення профілю R_A , мкм	Висота нерівностей профілю по 10 точках R_z , мкм	Найбільша висота профілю R_{max} , мкм	Середній крок нерівностей по середній лінії S_m , мкм
Автоматичне шліфування (S1)	1,112	5,108	4,675	1,021
Електролітичне травлення (S2)	1,307	5,148	5,360	1,030
Ручне шліфування (S3)	1,107	4,002	5,207	1

Встановлено, що відпал покриттів за температур вищих від 460 °С призводить до зниження їх адгезійної міцності, за рахунок утворення неоднорідної дендритної структури покриття. Дослідження адгезії склокристалічних покриттів методом склерометрії проводили залежно від параметрів шорсткості поверхні підкладок. Найвищим коефіцієнтом адгезії $HSC = 0,153 - 0,188$, значення якого змінюється залежно від напрямку нанесення подряпин, володіють склокристалічні покриття, синтезовані на підкладках після механічного чи ручного шліфування ($R_z = 4-5$ мкм). Склокристалічні покриття отримані на підкладках з протравленою поверхнею ($R_z = 5$ мкм) володіють меншим коефіцієнтом адгезії $HSC = 0,118$, на величину якого не впливає напрям подряпування.

Методикою мікроіндентування встановили вплив параметрів шорсткості поверхні підкладок на мікротвердість за Меєром та модуль Юнга отриманих покриттів (Табл. 3).

Таблиця 3

Мікротвердість за Меєром та модуль Юнга покриття СЦ 100–1 залежно від виду обробки та шорсткості поверхні підкладки

Попередня обробка поверхні Підкладки	Мікротвердість за Меєром	Модуль Юнга, ГПа
Автоматичне шліфування	5,36 (12)	73,96 (34)
Електролітичне травлення	4,98 (08)	64,85 (28)
Ручне шліфування	5,62 (13)	71,60 (29)

Найбільшими значеннями мікротвердості за Меєром (5,36–5,62) та модуля Юнга (71,6–73,96 ГПа) володіють покриття, синтезовані на поверхні шліфованих підкладок. За рахунок зменшення дефектності структури в об'ємі покриттів, отриманих на протравленій поверхні підкладок, вони володіють меншими значеннями модуля Юнга (64,85 ГПа) та мікротвердості за Меєром (4,98).

Відомо що, традиційні методи не дають можливості якісно оцінити кількісні показники адгезійної міцності покриттів, отриманих методом товстих

плівок, товщина яких перевищує 100 мкм. З огляду на це, для прогнозування адгезійної міцності таких покриттів можна використовувати непрямі методи досліджень, зокрема визначення вільної поверхневої енергії підкладок, на яких синтезують покриття. Для прогнозування адгезійної міцності діелектричного покриття до підкладки досліджено мікротопографію поверхні попередньо підготованих підкладок та розраховані значення їх вільної поверхневої енергії. Для прогнозування сили зчеплення резистивного покриття до діелектричного досліджено вільну поверхневу енергію синтезованих діелектричних покриттів на основі порошків склокристалічних матеріалів марок СЦ 90–1 та СЦ 100–1. Для розрахунку вільної поверхневої енергії використовували метод оптичної тензометрії з вимірюванням кутів змочування між досліджуваною поверхнею та краплями нанесених речовин. Використання двох методів розрахунку дозволило встановити значення складових вільної поверхневої енергії підкладок S1, S2, S3 та покриттів на основі склокристалічної системи $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ (Рис. 4).

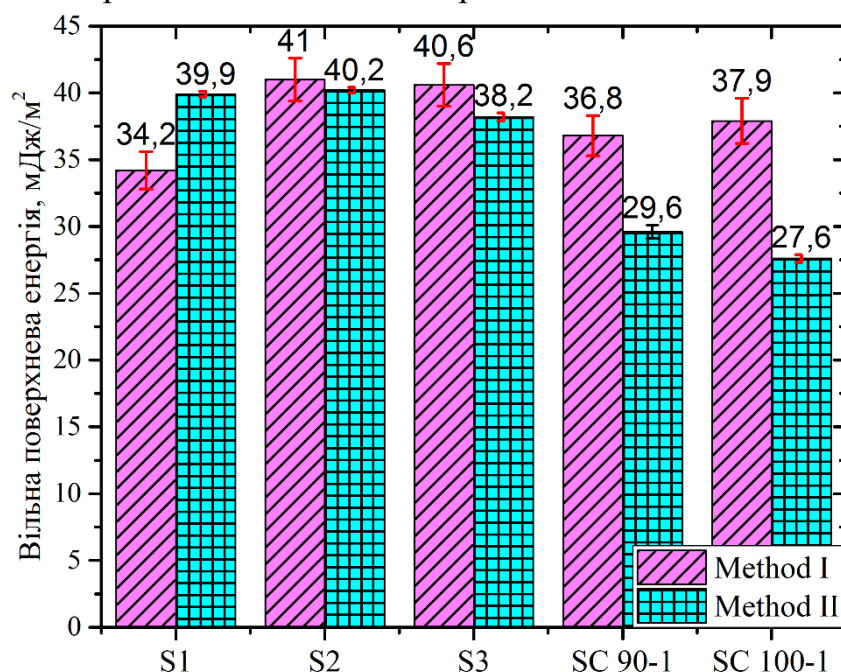


Рис. 4 – Гістограма розподілу сумарної вільної поверхневої енергії підкладок S1, S2, S3 та покриттів СЦ 90-1, СЦ 100-1

Показано, що вільна поверхнева енергія синтезованих покриттів СЦ 100-1 та СЦ 90–1 змінюється в інтервалі 27,57–29,55 мДж/м², а її максимальний рівень забезпечується в результаті формування найбільшої площі контактування між нанесеним діелектричним шаром та підкладкою. Це, своєю чергою, призводить до утворення максимальної сили зчеплення між нанесеним шаром та підкладкою.

У п'ятому розділі представлено результати досліджень теплових та електрофізичних властивостей функціональних покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 90–1, СЦ 100–1, СЦ 88 та СЦ 90. Проведено стендові випробування нагрівача системи «сталь 40Х13 – покриття СЦ 90-1 – резистивний шар Х20Н80» у продувному калорифері.

Для покращення гомогенності кристалічної структури покриття проведено оптимізацію режимів термічної обробки з використанням диференційного термічного аналізу (ДТА) вихідних сумішей порошків, які використовували для синтезу покриттів. Як показали дилатометричні вимірювання (Рис. 5), температура розм'якшення склокристалічних матеріалів на основі порошків марок СЦ 90–1, СЦ 100–1, СЦ 88, СЦ 90 у аморфному стані становить приблизно 330 °С, тоді як у кристалічному – 470...500 °С. Це дозволяє отримувати на поверхні цих покриттів резистивний шар ПНЕ, температура синтезування якого не буде перевищувати температуру ліквідуса (550...590 °С) закристалізованого матеріалу покриття.

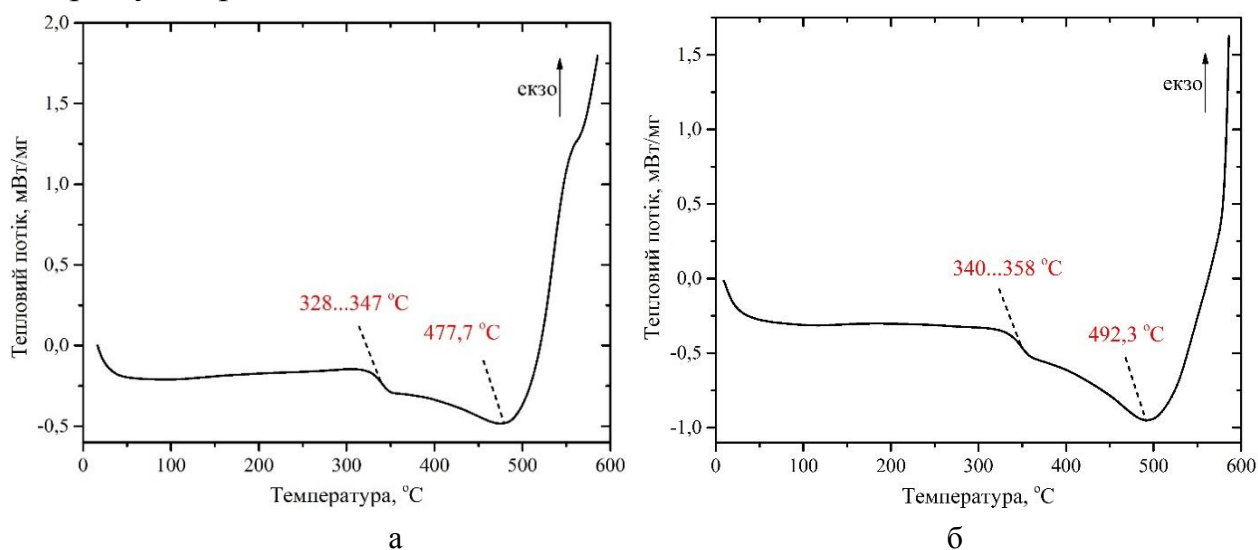


Рис. 5 – Діаграма зміни теплового потоку покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 90–1 (а) та СЦ 100–1 (б)

Для оцінювання здатності нанесених ізоляційних покриттів ефективно проводити тепло від резистивного шару до підкладки, досліджено теплопровідність, температуропровідність та теплоємність синтезованих покриттів та матеріалу підкладок. Порівняльна оцінка теплофізичних властивостей досліджена також на раніше синтезованих діелектричних покриттях ПНЕ на основі сполук AlN, MgO, нанесених методом магнетронного розпилення. Температурні залежності теплофізичних характеристик (Рис. 6) діелектричних покриттів та підкладок ПНЕ, отриманих різними методами, показали доцільність використання в якості матеріалу діелектричного покриття склокристалічної системи PbO–ZnO–B₂O₃ на підкладках із сталі 40X13. Діелектричні покриття AlN, MgO мають великі розбіжності у значеннях теплопровідності відносно до підкладок, на яких нанесені. Малий розкид теплопровідності, теплоємності та температуропровідності в системі «підкладка 40X13 – покриття PbO–ZnO–B₂O₃» дозволить суттєво збільшити термін експлуатації нагрівного приладу в цілому.

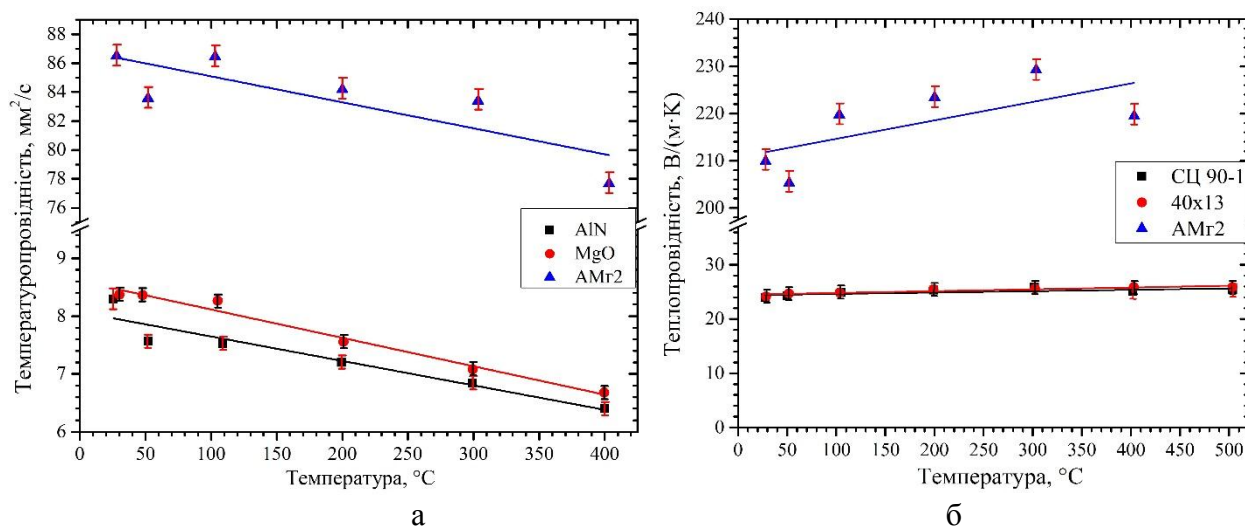


Рис. 6 – Температурні залежності теплопровідності покриттів AlN, MgO (а) та склокристалічного покриття СЦ 90–1 (б) на підкладках зі сталі 40Х13 та сплаву АМг2

Однією з основних характеристик ізоляційних покриттів є їхня електрична міцність. Напруга пробою покриттів системи $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$, визначені при змінному струмі, змінюються в інтервалі 1850–1340 кВ. Зі збільшенням товщини покриттів зменшується ймовірність їх електричного пробою. Максимальні значення напруги пробою 2,0–2,1 кВ отримані за товщини покриттів в 140 мкм. Однак подальше збільшення товщини покриттів призводить до їх окрихнення та відшаровування від підкладки.

Встановлено, що найкращими ізоляційними властивостями володіють покриття на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 90–1 ($U_{np} = 1850$ кВ) та СЦ 100–1 ($U_{np} = 1730$ кВ) порівняно із покриттями СЦ 88 ($U_{np} = 1470$ кВ) та СЦ 90 ($U_{np} = 1340$ кВ). Значення електричної міцності E_{np} синтезованих покриттів зменшуються із збільшенням їх товщини. Найвищими ізоляційними характеристиками E_{np} володіють функціональні покриття товщиною 60–90 мкм.

Оцінку електрофізичних властивостей, сформованих діелектричних шарів на основі склокристалічної системи $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ здійснили шляхом вимірювання температурних залежностей їх діелектричних характеристик у режимі непрямого «нагрівання-охолодження» зразків в печі зі швидкістю 4 ± 1 $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ в діапазоні температур 20 – 300 $^{\circ}\text{C}$.

За низьких частотах в інтервалі температур 20 – 300 $^{\circ}\text{C}$ спостерігали тенденцію до утворення екстремумів у значеннях $\text{tg } \delta$ зі зростанням температури, що вказує на механізм релаксаційної поляризації діелектрика за рахунок зміни полярності носіїв струму на границях структурних дефектів (пор). Встановлено, що матеріал покриття на основі порошку СЦ 90–1, який одночасно легований оксидами барію (1,7 %), сіліцію (2,1 %) та алюмінію (0,8 %) не створює релаксаційних процесів за низьких частот і за температур 25...250 $^{\circ}\text{C}$. Це свідчить про мінімальну кількість дефектів (пор, дендритних лікваций) в об'ємі синтезованого покриття, що корелює з даними кількісного мікроструктурного аналізу покриттів.

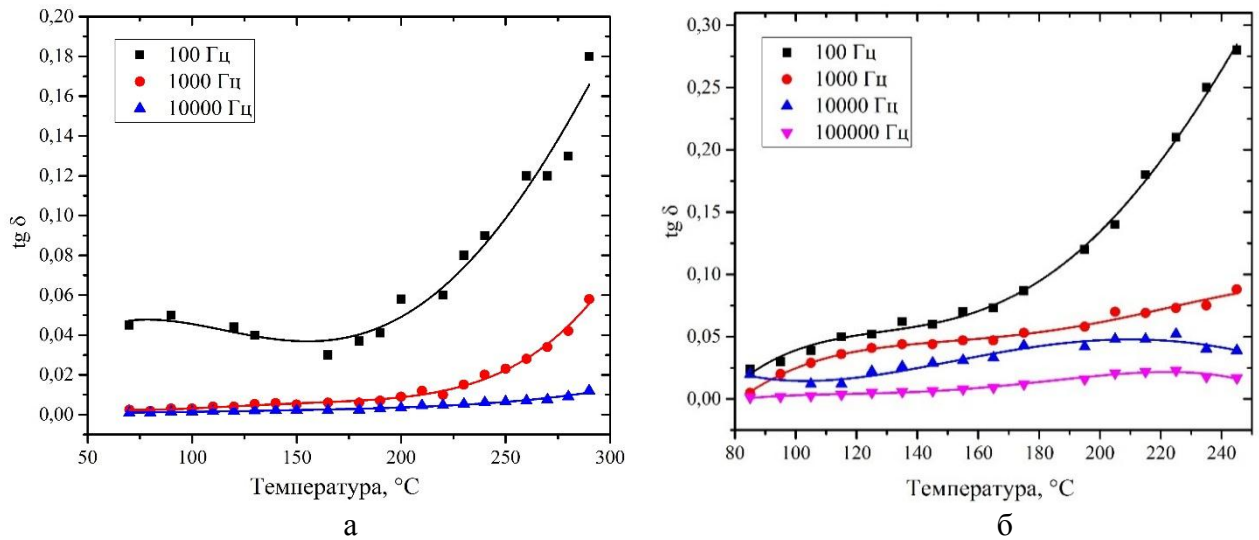


Рис. 7 – Температурні залежності тангенса діелектричних втрат покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок: а – СЦ 100-1; б – СЦ 90-1

Питомий опір та діелектричну проникність сформованих покриттів було також досліджено за змінного струму. Зі збільшенням температури значення питомого опору (Рис. 8) та коефіцієнту діелектричних втрат збільшуються за експоненціальною залежністю, оскільки за цим законом змінюється і провідність. Враховуючи те, що середня температура експлуатації ПНЕ складає 160–190 °С, то можна стверджувати, що незначні діелектричні втрати та зниження питомого опору синтезованих діелектричних покриттів за цих температур не впливатимуть на надійність та безпечність нагрівного пристрою в цілому.

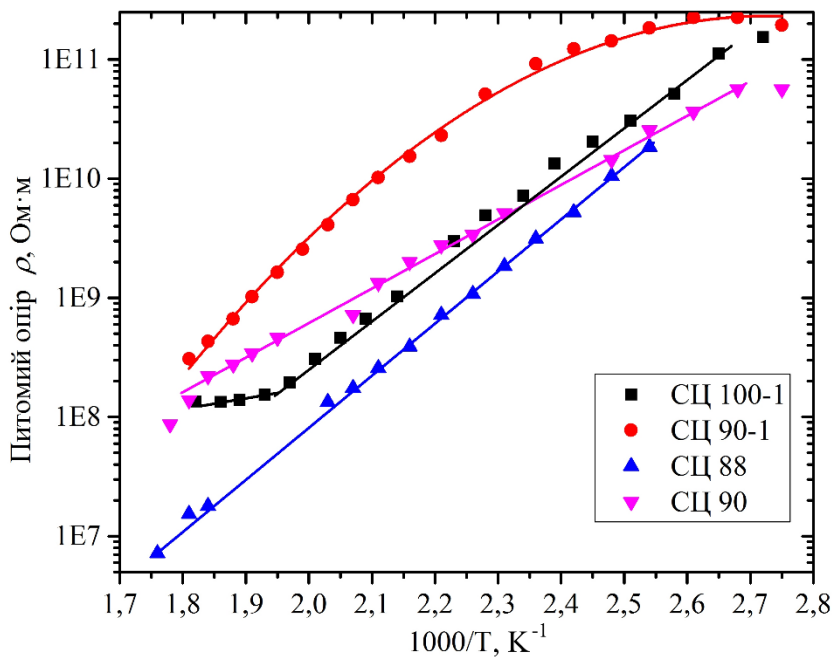


Рис. 8 – Температурна залежність питомого опору покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 90-1, СЦ 100-1, СЦ 88, СЦ 90

Результати експериментальних досліджень показали, що оптимальним поєднанням сформованої структури та електрофізичних властивостей володіють нагрівні елементи системи «40X13 – СЦ 90-1 – резистивний шар». На ТзОВ ПКВП «Кредув» за нашими рекомендаціями було виготовлено дослідний зразок

нагрівного елементу, в якому в якості діелектричного шару був використаний склокристалічний матеріал марки СЦ 90-1, а в якості резистивного шару — ніхром марки Х20Н80. Дослідний зразок був вмонтований в робочу частину калорифера, який складається з кількох нагрівних елементів виготовлених на основі скловмісних паст серед яких був виготовлений зразок (Рис. 8). Далі на збірній ділянці було зібрано конструктив калорифера для підігріву повітря КЕП2-10-4-220/380, який тестувався на промисловому стенді.

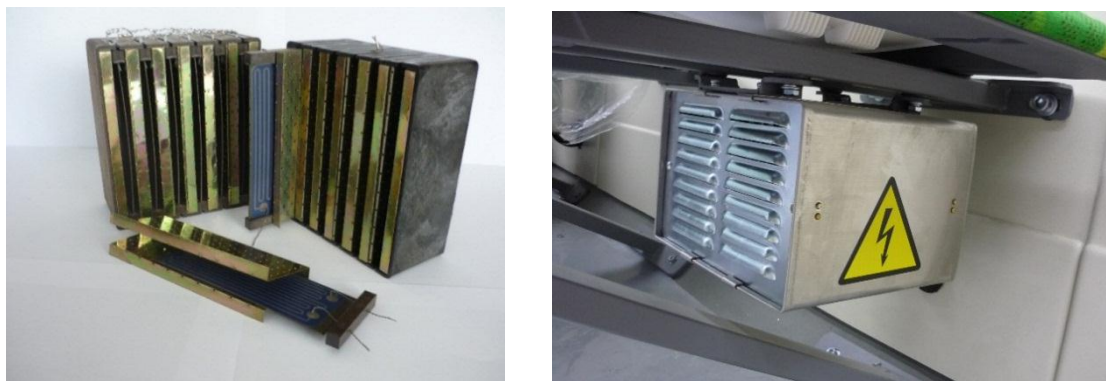


Рис. 8 – Конструкція калорифера КЕП2-10-4-220/380 із вмонтованим дослідним зразком

Враховуючи високі робочі властивості дослідного зразка, він успішно пройшов стендові та промислові випробування. Розроблені рекомендації враховані при модернізації технологічного процесу виробництва ПНЕ.

ВИСНОВКИ

У дисертації вирішено актуальну науково-технічну задачу, що полягає у розробці склокерамічного матеріалу на основі системи $PbO-B_2O_3-ZnO$ для ізоляційних покриттів товстоплівкових нагрівних елементів високої ефективності.

1. Розроблено склокерамічний матеріал на основі системи $PbO-B_2O_3-ZnO$, легованої оксидами Al_2O_3 , SiO_2 та BaO та удосконалено технологію його синтезування, що дало можливість отримати якісні ізоляційні покриття товстоплівкових нагрівних елементів з керованою структурою, підвищеними адгезійними, мікромеханічними та фізичними властивостями.

2. За розробленими режимами термічної обробки синтезовано функціональні покриття системи $PbO-B_2O_3-ZnO$, на підкладках із нержавіючої сталі та сплаву АМг2. Для оптимізації термічної обробки цих покриттів розроблено установку, що дозволяє скоротити час та витрати на їх синтезування.

3. Вперше встановлено, що легування матеріалу покриття системи $PbO-B_2O_3-ZnO$ оксидами: BaO до 1,7 %; Al_2O_3 до 1%; SiO_2 до 2%; дозволило отримати максимальні значення напруги пробою (1850 кВ) та мінімальні діелектричні втрати за рахунок зменшення впливу релаксаційних процесів на границях пор та інших дефектів покриття.

4. Синтезовані покриття характеризуються дендритною мікроструктурою із нерівномірним розподілом пор. Розмір та кількість дендритних кристалів змінюється залежно від вмісту легувальних оксидів та

режиму термічної обробки. Встановлено, що в результаті легування оксидом ВаО об'ємна частка пор склокерамічного матеріалу покриттів на основі системи $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ зменшується від 19,7 % до 4,1 %. Це сприяє сублімації органічних розчинників з об'єму покриття внаслідок зниження температури склоутворення від 358 до 328 °С. При цьому елементний склад за площею поверхні синтезованих покриттів однорідний та відповідає хімічному складу вихідної суміші порошків ситалоцементів (точність 2 %).

5. Встановлено вплив режимів термічної обробки та попередньої підготовки стану поверхні підкладки на адгезійну міцність покриттів. Зокрема, найвищим коефіцієнтом адгезії $HSC = 0,153-0,188$ володіють склокристалічні покриття, синтезовані на підкладках після механічного чи ручного шліфування, на відміну від покриттів, отриманих на підкладках після електролітичного травлення ($HSC = 0,118$). Покриття синтезовані на поверхні шліфованих підкладок, порівняно із покриттями на протравленій поверхні, володіють більш високими значеннями мікротвердості за Меєром (5,36–5,62) та модулем Юнга (71,6–73,96 ГПа).

6. Вперше для прогнозування адгезійної міцності діелектричних покриттів до підкладки із сталі 40Х13 та резистивного шару до діелектричного використано метод визначення вільної поверхневої енергії методом оптичної тензометрії. Встановлено, що максимальний рівень вільної поверхневої енергії забезпечується збільшенням ефективної площі контакту між функціональними шарами, що дає можливість одержати найкращий рівень зчеплення.

7. Побудовою дилатометричних залежностей встановлено, що температура склоутворення склокерамічного матеріалу на основі системи $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ у аморфному стані становить 330...360 °С, тоді як у кристалічному – 470...500 °С. Це дозволило оптимізувати режими термічної обробки покриттів та підвищити їх теплостійкість після кристалізації.

8. Дослідженням теплофізичних характеристик методом лазерного спалаху встановили, що система «підкладка 40Х13 – покриття $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ », порівняно із функціональними шарами отриманими магнетронним розпиленням, володіє незначним розкидом значень теплопровідності (18–24 Вт/м·К) та температуропровідності (4–7 мм²/с). Це дозволяє суттєво збільшити ефективність та надійність товстоплівкових нагрівних елементів в цілому.

9. Зважаючи на високі значення діелектричної міцності (15–20 В/м·10⁶), питомого опору ($5 \cdot 10^8 - 1 \cdot 10^{11}$ Ом·м) та малі діелектричні втрати (в інтервалі температур 20...250 °С) склокерамічних покриттів на основі системи $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ легованої оксидами барію, алюмінію, та сіліцію, їх можна тривалий час використовувати як діелектричні шари ПНЕ за температур 160–190 °С.

10. За нашими рекомендаціями на ТзОВ ПКВП «Кредув» були виготовлені дослідні зразки нагрівних елементів, діелектричні шари яких виготовляли із склокристалічного матеріал марки СЦ 90-1. Під час стендових та промислових випробувань дослідний зразок продемонстрував високі

експлуатаційні властивості ($E_{np} = 1650\text{--}1790$ кВ за температури $150\text{ }^{\circ}\text{C}$). Розроблені рекомендації враховані при модернізації технологічного процесу виробництва ПНЕ (акт використання результатів дисертаційних досліджень).

11. Результати наукових досліджень впроваджені у навчальні дисципліни «Сплави з особливими властивостями», «Матеріалознавство», «Фізика та хімія поверхні», «Поверхнева обробка» для спеціальностей 132 – Матеріалознавство та 136 – Металургія. (акт впровадження результатів дисертації у навчальний процес).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях України, що включені до міжнародних наукометричних баз даних

1. Дурягіна З.А. Аналіза конкурентоспроможних метод підвищення експлуатаційних властивостей функціональних шарів плоских нагрівальних елементів / З.А. Дурягіна, **Т.М. Ковбасюк**, С.А. Беспалов // Успехи физики металлов. – 2016. – т.17. – № 1. – С.29–51. (Входить до міжнародної наукометричної бази даних Scopus) – *Здобувач дослідив ефективність використання різних методів синтезування функціональних шарів.*

2. Duryahina Z.A. Micromechanical and Electrophysical Properties of Al_2O_3 Nanostructured Dielectric Coatings on Plane Heating Elements / Z.A. Duryahina, **T.M. Kovbasyuk**, S.A. Bespalov, V.Ya. Pidkova // Materials Science. – 2016. – Vol. 52. – No. 1. – P.50–55. (Входить до міжнародної наукометричної бази даних Scopus та Web of Science) – *Здобувач провів експериментальні дослідження мікроструктури та мікротвердості шарів оксиду алюмінію.*

3. Duriagina Z. Comparative estimation of the structure and electrical properties of functional layers based on $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ glass ceramic sealant / Z. Duriagina, **T. Kovbasyuk**, M. Zagula-Yavorska, S. Bespalov, M. Drzejewicz, K. Dychtoń, M. Kindrachuk // Powder metallurgy and metal ceramics. – 2016. – № 9/10. – P.580–584. (Входить до міжнародної наукометричної бази даних Scopus та Web of Science) – *Здобувач провів дослідження пробивної напруги, теплопровідності та температуропровідності покриттів.*

4. Дурягіна, З.А. Теплофізичні властивості склокристалічних ізоляційних шарів для плоских нагрівних елементів / З.А. Дурягіна, **Т.М. Ковбасюк**, М. Zagula-Yavorska, С.А. Беспалов // Металлофизика новейшие технологии журнал–2016. – т. 38. – № 10. – С.1367–1378. (Входить до міжнародної наукометричної бази даних Scopus) – *Здобувач дослідив та порівняв теплофізичні властивості покриттів отриманих різними методами.*

5. Duriagina Z. Energy state and micromechanical properties of $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ glass-ceramic functional coatings on AISI420 stainless steel substrate / Z. Duriagina, **T. Kovbasyuk**, T. Bialopiotrowicz, S. Bespalov // Functional Materials. – 2017. – Vol. 24. – № 2. – P.250–255. (Входить до міжнародної наукометричної бази даних Scopus та Web of Science) – *Здобувач провів дослідження вільної поверхневої енергії та модулю Юнга синтезованих покриттів.*

Стаття у науковому фаховому виданні України.

6. Дурягіна, З.А. Оптимізація технологічного процесу формування діелектричних склокристалічних покриттів системи $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ на сталі 40Х13 / З.А. Дурягіна, **Т.М. Ковбасюк**, С.А. Беспалов // *Металознавство та обробка металів*. – 2016. – т.16. – № 4. – С.15–20. – *Здобувач дослідив адгезійну міцність покриттів методами прямого відриву.*

Патенти України на корисну модель

7. Патент № 102986 Україна, МПК C23C20/00. Спосіб отримання електроізоляційного покриття із ситалоцементу / З.А. Дурягіна, **Т.М. Ковбасюк**, Т.Л. Тепла, А.П. Оксенюк, О.Ю. Грималіак; власник Нац. ун-т «Львів. політехніка». – № u2015 05645, заявл. 08.06.2015, опублік. 25.11.2015, бюл. № 22. – 2 с. – *Здобувач встановив оптимальні режими синтезування покриттів.*

8. Патент № 102872 Україна, МПК C23C20/00. Спосіб формування ізоляційного покриття оксиду магнію на нагрівному елементі / З.А. Дурягіна, **Т.М. Ковбасюк**, Т.Л. Тепла, О.Ю. Грималіак; власник Нац. ун-т «Львів. політехніка». – № u2015 04625, заявл. 13.15.2015, опублік. 25.11.2015, бюл. № 22. – 2 с. – *Здобувач дослідив напругу пробою та діелектричну міцність покриттів.*

Тези конференцій

9. **Kovbasyuk T.** Thermo-kinetic properties of the new materials for functional layers of flat heating elements / Т. Kovbasyuk., Yu. Shapran. // *Materials of 5th International youth science forum “LITTERIS ET ARTIBUS”*, Lviv, November 26–28, 2015 – Л: Видавництво Львівської політехніки, 2015. – С.296–298. – *Здобувач дослідив та порівняв теплофізичні властивості покриттів отриманих різними методами (усна доповідь).*

10. **Kovbasyuk T.** Structure and properties of dielectric coatings based on fusible glass-ceramic materials / Т. Kovbasyuk., О. Klymko, М. Baziuk // *Materials of 6th International youth science forum “LITTERIS ET ARTIBUS”*, Lviv, November 24–26, 2016 – Л: Видавництво Львівської політехніки, 2016. – С.314–317. – *Здобувач провів експериментальні дослідження мікроструктури та теплових властивостей покриттів (усна доповідь).*

11. Duriagina Z.A. Nano-structured surface layers which operate as a new materials / Z.A. Duriagina, **Т.М. Kovbasiuk**, S.A. Bepalov // *Materials of the International meeting «Clusters and nanostructured materials (CNM-4)»*, October 12–16, 2015. – Uzhgorod, Ukraine. – 2015. – Р.36. – *Здобувач дослідив ефективність використання наноstrukturованих шарів в електротехніці (стендова доповідь).*

12. Дурягіна З.А. Рентгеновская фотоелектронная спектроскопия диелектрических покрытий на основе стеклокристаллической системы $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ / З.А. Дурягіна, **Т.М. Ковбасюк**, J. Nowak, С.А. Беспалов // *Материалы 5-й международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь–Россия–Украина (НАНО–2016)»*, Минск, 22–25 листопада 2016 р. – Минск: Беларуская навука. – С.141–144 – *Здобувач провів дослідження елементного складу синтезованих покриттів. (стендова доповідь).*

13. Duriagina Z. Adhesion Properties of Functional Layers Based on Fusible Glass-Ceramic for Flat Heating Elements / Z. Duriagina, T. Kovbasyuk, T. Bialopiotrowicz / Official proceedings of MICROTERM 2017 - Microtechnology and Thermal Problems in Electronics, June 27-29 2017. – Lodz, Poland. – 2017. – P.59–61. – *Здобувач дослідив адгезійну міцність покриттів з використанням різних методів (усна доповідь).*

14. Ковбасюк Т., Будова та мікромеханічні характеристики наноструктурованих діелектричних покриттів Al_2O_3 на плоских нагрівних елементах / Т. Ковбасюк, З. Дурягіна, // Тези доповідей 12-го міжнародного симпозіуму українських інженерів-механіків у Львові, 28–29 травня 2015 р. – Л: КІНПАТРИ ЛТД, 2015. – С.114–115. – *Здобувач провів дослідження мікроструктури ізоляційних покриттів на основі оксиду алюмінію (усна доповідь).*

15. Дурягіна З.А. Синтез ізоляційних покриттів на основі легкоплавких склокристалічних оксидних систем / З.А. Дурягіна, Т.М. Ковбасюк, С.А. Беспалов // Тези доповідей конференції «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем», 25–27 травня 2016 р. – Київ, 2016. – С.139. – *Здобувач встановив оптимальні режими синтезування покриттів (стендова доповідь).*

16. Дурягіна З.А. Визначення поверхневої енергії діелектричних покриттів на основі склокристалічних матеріалів методом оптичної тензометрії / З.А. Дурягіна, Т.М. Ковбасюк, Т. Bialopiotrowicz, С.А. Беспалов // Тези 5-ї Наукової конференції «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС–2016)», 1-2 грудня 2016 р. – Київ, 2016. – С.122. – *Здобувач провів дослідження та розрахунок значень вільної поверхневої енергії покриттів. (стендова доповідь).*

17. Ковбасюк Т.М. Удосконалення технології термічної обробки склокристалічних діелектричних покриттів на основі системи $PbO-ZnO-B_2O_3$ / Т.М. Ковбасюк, В.А. Вергун., В.І. Ваврух // Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів: Збірка тез доповідей Десятої міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 20-21 квітня 2017 р., Київ, Україна – К.: «КПІ імені Ігоря Сікорського». – С.192–194. – *Здобувач оптимізував режими термічної обробки покриттів на основі склокераміки (стендова доповідь).*

АНОТАЦІЯ

Ковбасюк Т.М. Розробка склокерамічного матеріалу ізоляційних покриттів товстопліткових нагрівних елементів високої ефективності. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – Матеріалознавство. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ, 2018.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-технічного завдання, що полягає у розробці склокерамічного матеріалу для удосконалення технології

виготовлення покриттів плоских нагрівних елементів обігрівачів з підвищеними функціональними властивостями.

В роботі розроблено та оптимізовано технологічний процес синтезування діелектричних покриттів на основі склокерамічної системи $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, легованої оксидами Al_2O_3 , SiO_2 та BaO . Запропонований оптимальний метод попередньої підготовки поверхні підкладок зі сталі 40X13 для забезпечення високої адгезійної міцності та мікромеханічних властивостей синтезованих покриттів. Встановлено особливості формування мікроструктури, мікротопографії поверхні, фазового складу та електрофізичних властивостей діелектричних шарів ПНЕ на основі склокристалічної системи $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$. Встановлено оптимальний хімічний склад вихідних склокристалічних сумішей системи $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ та оптимальну будову ізоляційних покриттів ПНЕ шляхом порівняльної оцінки їх теплових та електрофізичних властивостей. Зважаючи на високі значення діелектричної міцності, питомого опору та малі діелектричні втрати синтезованих покриттів в інтервалі температур 20...300 °С, їх можна рекомендувати для використання в якості діелектричних шарів ПНЕ для довготривалої експлуатації за температур 160–190 °С. На основі проведених досліджень виготовлено дослідні зразки, які були вмонтовані в конструкцію калорифера КЕП 2-10-4-220/380 та успішно пройшли стендові та промислові випробування на ТзОВ ПКВП «Кредув».

Ключові слова: плоский нагрівний елемент, склокристалічний матеріал, діелектричне покриття, електрофізичні властивості, адгезійна міцність.

АННОТАЦИЯ

Ковбасюк Т.М. Разработка стеклокерамического материала изоляционных покрытий толсто пленочных нагревательных элементов высокой эффективности. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – Материаловедение. – Институт проблем материаловедения имени И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2018.

Диссертация посвящена решению научно-технического задания, что заключается в разработке стеклокерамического материала для совершенствования технологии изготовления покрытий плоских нагревательных элементов обогревателей с повышенными функциональными свойствами.

В работе разработаны и оптимизированы технологические процессы синтезирования диэлектрических покрытий на основе стеклокристаллической системы $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, легированной оксидами Al_2O_3 , SiO_2 и BaO . Предложен оптимальный метод предварительной подготовки поверхности подложек из стали 40X13 для обеспечения высокой адгезионной прочности и микромеханических свойств синтезированных покрытий. Показано особенности формирования микроструктуры, микротопографии поверхности, фазового состава и электрофизических свойств диэлектрических слоев плоских

нагревательных элементов на основе стеклокристаллической системы $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$. Установлен оптимальный химический состав исходных стеклокристаллических смесей системы $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ и оптимальная структура изоляционных покрытий плоских нагревательных элементов путем сравнительной оценки их тепловых и электрофизических свойств. Ввиду того что синтезированные покрытия имеют высокие значения диэлектрической прочности, удельного сопротивления и малые диэлектрические потери в интервале температур 20...300 °С, их можно рекомендовать для использования в качестве диэлектрических слоев плоских нагревательных элементов для длительной эксплуатации при температурах 160...190 °С.

На основе проведенных исследований на ООО ПКВП «Кредув» были изготовлены опытные образцы нагревательных элементов, диэлектрические слои которых изготавливали из стеклокристаллического материал марки СЦ 90-1. Во время стендовых и промышленных испытаний опытный образец продемонстрировал высокие эксплуатационные свойства (Напряжение пробоя – 1650-1790 кВ при температуре 150 °С). Разработаны рекомендации учтены при модернизации технологического процесса производства плоских нагревательных элементов.

Ключевые слова: плоский нагревательный элемент, стеклокристаллический материал, диэлектрическое покрытие, электрофизические свойства, адгезионная прочность.

ABSTRACT

Kovbasyuk T.M. Development of glass-ceramic material for insulating coatings of flat heating elements with enhanced efficiency. – Manuscript.

Thesis for degree of Candidate of technical sciences by specialty 05.02.01 - Materials Science. – I.M. Frantsevich Institute of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2018.

The thesis is devoted to the solution of the scientific and technical problem, which consists in the development of a glass ceramic material for the improvement of the technology for manufacturing coatings for flat heating elements of heaters with enhanced functional properties.

The technological processes of synthesizing dielectric coatings based on the $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ glass-ceramic system doped with Al_2O_3 , SiO_2 and BaO oxides, have been developed and optimized. An optimal method for preliminary preparation of the surface of 40X13 steel substrates is proposed to provide high adhesion strength and micromechanical properties of synthesized coatings. The features of microstructure formation, microtopography of the surface, phase composition and electrophysical properties of dielectric layers of flat heating elements based on the $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ glass-crystalline system are determined. The optimum chemical composition of the initial glass-crystalline mixtures of the $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ system and the optimal structure of the insulating coatings of flat heating elements is established by a comparative evaluation of their thermal and electrophysical properties. In view of the

fact that synthesized coatings have high values of dielectric strength, resistivity and small dielectric losses in the temperature range of 20...300 °C, they can be recommended for use as a dielectric layers of flat heating elements for long-term operation at temperatures of 160...190 ° C. On the basis of the conducted researches were made prototypes were made that were installed in the design of the KEP 2-10-4-220 / 380 calorimeter and successfully passed bench and industrial tests at the KPPV "Creed" LLC.

Keywords: flat heating element, glass-crystalline material, dielectric coating, electrophysical properties, adhesion strength.