

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КОВБАСЮК ТАРАС МИХАЙЛОВИЧ

УДК 669:621.3.048.3

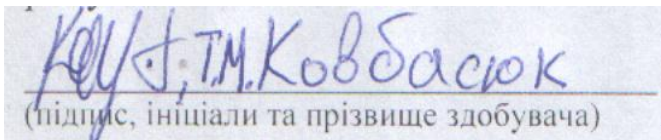
ДИСЕРТАЦІЯ
РОЗРОБКА СКЛОКЕРАМІЧНОГО МАТЕРІАЛУ ІЗОЛЯЦІЙНИХ
ПОКРИТТІВ ТОВСТОПЛІВКОВИХ НАГРІВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ
ВИСОКОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ

Спеціальність 05.02.01 – Матеріалознавство

Галузь знань 13 – механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело


(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник Дурягіна Зоя Антонівна, доктор технічних наук, професор

Львів – 2017

АНОТАЦІЯ

Ковбасюк Т.М. Розробка склокерамічного матеріалу ізоляційних покриттів товстоплівкових нагрівних елементів високої ефективності. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – Матеріалознавство.

Робота виконана в Національному університеті «Львівська політехніка», Львів, 2017.

Зміст дисертації. 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 склокристалічної системи $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$, 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 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$. Встановлено оптимальний хімічний склад вихідних склокристалічних сумішей системи $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 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 $20\dots 300\text{ }^\circ\text{C}$, їх можна рекомендувати для використання в якості діелектричних шарів ПНЕ для довготривалої експлуатації за температур $160-190\text{ }^\circ\text{C}$. 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».

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. Це було узгоджено із аналізом літературних джерел.

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.

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 склокристалічного матеріалу на основі системи $PbO-B_2O_3-ZnO$. Діелектричні покриття наносили шлікерним методом на підкладку із сталі 40X13 та сплаву АМг2. Для формування кристалічної структури покриття проводили оптимізацію режимів термічної обробки на спеціально сконструйованій установці.

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 з допомогою рентгеноструктурного, мікрорентгеноспектрального 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 40X13 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, що в подальшому гарантуватиме високу адгезійну міцність нанесеного резистивного шару. Дослідженням мікроструктури поверхні діелектричних покриттів виявили присутність в їх будові дендритної складової. Це позитивна ознака, оскільки саме кристалічна складова мікроструктури покриття системи $PbO-B_2O_3-ZnO$ відповідає за високі функціональні властивості ізоляційного шару. Встановлено, що шорсткість поверхні залежить від розмірів кристалів вихідної дендритної структури, яка утворюється на поверхні покриттів під час синтезу. Легування системи $PbO-B_2O_3-ZnO$ оксидом барію, який знижує температуру розтікання аморфного скломатеріалу на стадії синтезу, призводить до зменшення кількості та розміру пор, які утворюються в об'ємі покриттів.

З допомогою методики мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що між нанесеними покриттями та підкладкою не відбувається утворення дифузійних чи перехідних зон. 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. Встановлено, що елементний склад синтезованих покриттів відповідає складу вихідних порошків в межах похибки приладу (2%). Крім того, виявлено присутність сторонніх фаз ($BaSO_4 - 0,15\%$, $ZnS + ZnF_2 - 1,02\%$ та $B_4C - 0,28\%$), які могли утворитися під час тривалої ізотермічної витримки і взаємодії частинок порошку із залишками органічних розчинників.

Дослідженням мікротопографії поверхні підкладок зі сталі 40X13 після різних видів механічної обробки встановлено показники їх шорсткості та особливості неоднорідної будови. 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.

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 ($Rz = 4-5$ мкм). Склокристалічні покриття отримані на підкладках з протравленою поверхнею ($Rz = 5$ 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. 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 Меєра (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 топографію 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 PbO-ZnO-V₂O₃.

Вільна поверхнева енергія синтезованих покриттів СЦ 100-1 та СЦ 90–1 змінюється в інтервалі 27,6–29,6 мДж/м². Встановлено, що максимальний рівень вільної поверхневої енергії 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 40X13 – покриття СЦ 90-1 – резистивний шар Х20Н80» у продувному калорифері.

Для покращення гомогенності кристалічної структури покриття проведено оптимізацію режимів термічної обробки з використанням диференціального термічного аналізу (ДТА) вихідних сумішей порошків, які використовували для синтезу покриттів. 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.

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 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.

Однією з основних характеристик ізоляційних покриттів є їхня електрична міцність. Значення напруги пробою покриттів системи PbO–ZnO–B₂O₃, 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 окрихчення 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 $PbO-ZnO-B_2O_3$ здійснили шляхом вимірювання температурних залежностей їх діелектричних характеристик у режимі непрямого «нагрівання-охолодження» зразків в печі зі швидкістю 4 ± 1 °C/хв в діапазоні температур 20 – 300 °C. Електропровідність та питомий опір сформованих покриттів дослідили також за змінного струму. Значення питомого опору та коефіцієнту діелектричних втрат збільшуються за гіперболічною залежністю зі збільшенням температури.

Враховуючи те, що середня температура експлуатації ПНЕ складає 160–190 °C, 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.

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. Далі на збірній ділянці було зібрано конструктив калорифера для підігріву повітря КЕП2-10-4-220/380, який тестувався на промисловому стенді. Враховуючи високі робочі властивості дослідного зразка, він успішно пройшов стендові та промислові випробування. Розроблені рекомендації враховані при модернізації технологічного процесу виробництва ПНЕ.

Наукова новизна.

1. *Вперше* для синтезу діелектричних шарів ПНЕ запропоновано використання склокерамічного матеріалу на основі системи $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ (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 ($15-22 \cdot 10^6$ В/м).

2. *Вперше* встановлено, що об'ємна частка пор склокерамічного матеріалу на основі системи $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 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 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 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 підкладок.

Практичне значення отриманих результатів.

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 $PbO-B_2O_3-ZnO$, підвищити їх якість та працездатність внаслідок забезпечення мінімального розкиду температур (± 3 °C) 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 $PbO-B_2O_3-ZnO$ 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).

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

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових виданнях що включені до міжнародних наукометричних баз даних

1. З.А. Дурягіна, Т.М. Ковбасюк, С.А. Беспалов Аналіза конкурентоспроможних метод підвищення експлуатаційних властивостей функціональних шарів пласких нагрівальних елементів // Успехи фізики металлов. – 2016. – т.17. – № 1. – С.29–51.
2. Z.A. Duryahina, T.M. Kovbasyuk, S.A. Bespalov, V.Ya. Pidkova, Micromechanical and Electrophysical Properties of Al_2O_3 Nanostructured Dielectric Coatings on Plane Heating Elements // Materials Science. – 2016. – Vol. 52. – No. 1. – P.50–55.
3. Z. Duriagina, T. Kovbasyuk, M. Zagula-Yavorska, S. Bespalov, M. Drajewicz, K. Dychtoń, M. Kindrachuk, Comparative estimation of the structure and electrical properties of functional layers based on $PbO-ZnO-B_2O_3$ glass ceramic sealant // Powder metallurgy and metal ceramics. – 2016. – № 9/10. – P.580–584.
4. З.А. Дурягіна, Т.М. Ковбасюк, М. Zagula-Yavorska, С.А. Беспалов, Теплофізичні властивості склокристалічних ізоляційних шарів для пласких нагрівних елементів // Металлофіз. новейшие технол. – 2016. – т. 38. – № 10. – С.1367–1378.
5. Z. Duriagina, T. Kovbasyuk, T. Bialopiotrowicz, S. Bespalov, Energy state and micromechanical properties of $PbO-ZnO-B_2O_3$ glass-ceramic functional coatings on AISI420 stainless steel substrate // Functional Materials. – 2017. – Vol. 24. – № 2. – P.250–255.

Стаття у науковому фаховому виданні України.

6. З.А. Дурягіна, Т.М. Ковбасюк, С.А. Беспалов, Оптимізація технологічного процесу формування діелектричних склокристалічних покриттів системи $PbO-ZnO-B_2O_3$ на сталі 40X13 // Металознавство та обробка металів. – 2016. – т.16. – № 4. – С.15–20.

Патенти України на корисну модель

7. Патент № 102986 Україна, МПК С23С20/00. Спосіб отримання електроізоляційного покриття із ситалоцементу / З.А. Дурягіна, **Т.М. Ковбасюк**, Т.Л. Тепла, А.П. Оксенюк, О.Ю. Грималаяк; власник Нац. ун-т «Львів. політехніка». – № u2015 05645, заявл. 08.06.2015, опублік. 25.11.2015, бюл. № 22. – 2 с.
8. Патент № 102872 Україна, МПК С23С20/00. Спосіб формування ізоляційного покриття оксиду магнію на нагрівному елементі / З.А. Дурягіна, **Т.М. Ковбасюк**, Т.Л. Тепла, О.Ю. Грималаяк; власник Нац. ун-т «Львів. політехніка». – № u2015 04625, заявл. 13.15.2015, опублік. 25.11.2015, бюл. № 22. – 2 с.

Тези конференцій

9. **Т. Kovbasyuk.**, Yu. Shapran, Thermo-kinetic properties of the new materials for functional layers of flat heating elements // Materials of 5th International youth science forum “LITTERIS ET ARTIBUS”, Lviv, November 26–28, 2015 – Л: Видавництво Львівської політехніки, 2015. – С.296-298. (очна)
10. **Т. Kovbasyuk**, О. Klymko, М. Baziuk, Structure and properties of dielectric coatings based on fusible glass-ceramic materials // Materials of 6th International youth science forum “LITTERIS ET ARTIBUS”, Lviv, November 24–26, 2016 – Л: Видавництво Львівської політехніки, 2016. – С.314–317. (очна)
11. Z.A. Duriagina, **Т.М. Kovbasiuk**, S.A. Bepalov, Nano-structured surface layers which operate as a new materials // Materials of the International meeting «Clusters and nanostructured materials (CNM-4)», October 12–16, 2015. – Uzhgorod, Ukraine. – 2015. – P.36. (очна)
12. З.А. Дурягіна, **Т.М. Ковбасюк**, J. Nowak, С.А. Беспалов, Рентгеновская фотоэлектронная спектрометрия диэлектрических покрытий на основе стеклокристаллической системы $PbO-ZnO-B_2O_3$ // 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. (заочна)

- 13.** Z. Duriagina, **T. Kovbasyuk**, T. Bialopiotrowicz, Adhesion Properties of Functional Layers Based on Fusible Glass-Ceramic for Flat Heating Elements // Official proceedings of MICROTERM 2017 - Microtechnology and Thermal Problems in Electronics, June 27-29 2017. – Lodz, Poland. – 2017. – P.59–61. (*очна*)
- 14.** **T. Ковбасюк**, З. Дурягіна, Будова та мікромеханічні характеристики наноструктурованих діелектричних покриттів Al_2O_3 на плоских нагрівних елементах // Тези доповідей 12-го міжнародного симпозіуму українських інженерів-механіків у Львові, 28–29 травня 2015 р. – Л: КІНПАТРИ ЛТД, 2015. – С.114–115. (*очна*)
- 15.** З.А. Дурягіна, **T.M. Ковбасюк**, С.А. Беспалов, Синтез ізоляційних покриттів на основі легкоплавких склокристалічних оксидних систем // Тези доповідей конференції «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем», 25–27 травня 2016 р. – Київ, 2016. – С.139. (*заочна*)
- 16.** З.А. Дурягіна, **T.M. Ковбасюк**, T. Bialopiotrowicz, С.А. Беспалов, Визначення поверхневої енергії діелектричних покриттів на основі склокристалічних матеріалів методом оптичної тензометрії // Тези 5-ї Наукової конференції «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС–2016)», 1-2 грудня 2016 р.– Київ, 2016. – С.122. (*заочна*)
- 17.** **T.M. Ковбасюк**, В.А. Вергун, В.І. Ваврух, Удосконалення технології термічної обробки склокристалічних діелектричних покриттів на основі системи $PbO-ZnO-B_2O_3$ // Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів: Збірка тез 10-ї міжнародної конф., 20-21 квітня 2017 р., Київ, Україна – К.: «КПІ імені Ігоря Сікорського». – С.192–194. (*очна*)

ABSTRACT

Kovbasyuk T.M. Development of glass-ceramic material for insulating coatings of flat heating elements with enhanced efficiency. – Qualifying research paper: manuscript copyright.

Dissertation for a Degree of PhD in technical sciences, specialty 05.02.01 – Materials science. – Lviv Polytechnic National University. – Lviv, 2017.

The content of the dissertation. 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 PbO-B₂O₃-ZnO glass-crystalline system doped with Al₂O₃, SiO₂ 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 PbO-B₂O₃-ZnO glass-crystalline system are determined. The optimum chemical composition of the initial glass-crystalline mixtures of the PbO-B₂O₃-ZnO system and the optimal structure of the insulating coatings of flat heating elements was 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 that were installed in the design of the KEP 2-10-4-220 / 380 calorimeter and successfully passed bench and industrial tests at the "KREDUV" LLC.

The **first section** gives an analytical review of the literature sources and analyzes the existing methods for synthesizing functional coatings on flat heating elements. The advantages and disadvantages of the raw materials used in the production of dielectric coatings are established. An analysis of alternative materials based on glass-crystalline oxide systems for the synthesis of functional coatings was carried out. The works of D.A. Geokodian, N.M. Pavlushkin, S. Strnad, Z.A. Duryagina and A.I. Telminov, A.P. Kostash, B.S. Grossman and a number of other researchers devoted to the production of FHE. The requirements for the functional properties of dielectric layers of flat heating elements are considered. The reasons of premature failure of heaters during operation were monitored, it was taken into account when choosing the technological process and initial materials for the formation of functional coatings. This was agreed with the analysis of literary sources.

Taking this into account for the synthesis of the dielectric layer of FHE, shown that it is expedient to use materials based on glass-crystalline oxide systems, which have high insulating characteristics and without contain of precious and toxic metals. These considerations form the basis for the formulation of the goal, the research tasks and the determination of the main methods for their solution.

The **second section** provides the rationale for the methods of synthesizing and thermal processing of dielectric coatings, describes experimental equipment and uses research methods.

To produce coatings with high insulation characteristics, thermal and chemical stability, low production costs, four depots of powder mixtures of glass-crystalline material based on $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ system were synthesized. Dielectric coatings were applied by slip method to substrates made of 40H13 steel and AMh2 alloy. To optimize the crystalline structure of the coating, optimization of heat treatment conditions was carried out in a specially designed unit.

The tasks set in the bissertation were solved using a set of modern research methods. The microstructure and microtopography of the formed surface layers were examined using optical and scanning electron microscopy. Elemental and phase

analysis of coatings was investigated using X-ray diffraction, micro-X-ray spectral analysis, and X-ray photoelectron spectroscopy. The structural features of the surface of the formed coatings and substrates, the structural and geometric parameters of their roughness were determined by the method of interference profilometr.

Methods for sclerometry, direct separation and shear of the coating relative to the substrate were used to determine the adhesion strength of coatings. Using the method of optical tensometry with the measurement of the angles of wetting of various substances, the level of free surface energy of the substrates were investigated. This made it possible to predict the adhesive strength of functional layers. To determine the microhardness and Young's modulus, a microindentation technique were used.

The differential thermal analysis method established the temperatures of the phase transformations that occurred during the synthesis of the coatings. The temperature dependences of the thermal conductivity, thermal diffusivity, and heat capacity were investigated using the laser flash method on a Netzsch LFA-427 instrument. The electrical strength of the formed layers was determined on a VCP-4 device with a high-voltage source specially adapted for these studies, consisting of a milliammeter M 4200, a kilovoltmeter M 27 M, and a DSR 28 resistor. The temperature dependences of the resistivity, the dielectric loss tangent, and the permittivity for the synthesized coatings were determined with a bridge method using a terabitometer E6-13A and an RLC meter in parallel equivalent circuit mode.

The third section presents the results of investigations of the microstructure, microtopography of the surface, phase and elemental composition of dielectric coatings based on glass-crystalline materials of SC 90-1, SC 100-1, SC 88 and SO 90 brands, synthesized on 40H13 steel substrates with various roughness indicators.

Determined that the synthesized dielectric coatings have a homogeneous structure with shallow rounded indentations and needles with a height of 0.8-1.1 μm , which further guarantees a high adhesive strength of the applied resistive layer. Investigation of the microstructure of the dielectric coatings surface revealed the presence of a dendritic component in their structure. This is a positive sign, since it is

the crystalline component of the coating microstructure of the PbO–B₂O₃–ZnO system responsible for the high functional properties of the insulating layer. It is established that the surface roughness depends on the crystal size of the initial dendritic structure, which is formed on the surface of the coatings during synthesis. Alloying of the PbO–B₂O₃–ZnO system with barium oxide, which reduces the spreading temperature of amorphous glass materials at the stage of synthesis, leads to a decrease in the amount and size of the pores.

Using the technique of micro-X-ray spectral analysis, determined that the forming of diffuse or transition zones between the applied coatings and the substrate does not occur. For a more precise determination of the qualitative and quantitative chemical composition of the coatings, the X-ray photoelectron spectroscopy technique was used, since it makes it possible to establish the presence of all chemical elements except hydrogen and helium. It is established that the elemental composition of the synthesized coatings corresponds to the composition of the initial powders within the error of the instrument (2%). In addition, the presence of foreign phases (BaSO₄ – 0,15%, ZnS + ZnF₂ – 1,02% та B₄C – 0,28%), which could be formed during prolonged isothermal aging and interaction of powder particles with organic solvent residues, was detected.

The investigation of the surface microtopography of the 40H13 steel substrate after various types of machining has established indicators of their roughness and features of a heterogeneous structure. Substrates obtained by the method of electrolytic etching method has the most developed surface area compared to the methods of mechanical and manual grinding, which ensures their maximum adhesion to the applied coating.

The fourth section presents the results of studies of adhesion and micromechanical properties of functional coatings based on glass crystalline materials of SC 90-1, SC 100-1, SC 88 and SC 90 brands. In addition, the influence of the free surface energy of the substrate surface on the adhesion strength of the synthesized coatings was studied.

It was found that annealing of coatings at temperatures exceeding 460 °C leads to a decrease in their adhesion strength, due to the formation of an inhomogeneous dendritic coating structure. The adhesion test of glasscrystalline coatings by sclerometry was carried out depending on the surface roughness of the substrates. High adhesion coefficient $HSC = 0.153\text{--}0.188$ has glass-crystalline coatings synthesized on substrates after mechanical or manual grinding ($R_z = 4\text{--}5\ \mu\text{m}$). Glasscrystalline coatings obtained on etch surface substrates ($R_z = 5\ \mu\text{m}$) have a lower adhesion coefficient of $HSC = 0.118$, the value of which is not affected by the scratching direction.

Using the method of microindentation, the influence of the surface roughness on the Meer microhardness and the Young's modulus of the coatings obtained were established. High values of microhardness according to Meer (5.36–5.62) and the Young's modulus (71.6–73.96 GPa) have coatings synthesized on the surface of polished substrates. After reducing the structure defects in the coatings which are obtained on etched substrate, the values of their Young's modulus (64.85 GPa) and Meyer's microhardness (4.98) was decrease.

It is known that traditional methods do not allow qualitative assessment of quantitative indices of adhesion strength of coatings whose thickness exceeds 100 microns. To predict the adhesive strength of the dielectric coating to the substrate, the topography of the surface of the prepared substrates and the calculated values of their free surface energy are conducted. To predict the binding strength of the resistive coating to the dielectric, the free surface energy of synthesized dielectric coatings based on glass-crystalline powders of materials of brands SO 90–1 and SC 100–1 is investigated. To calculate the free surface energy, an optical tensometry method was used to measure the wetting angles between the surface under study and droplets of deposited substances. The use of two calculation methods made it possible to establish the values of the components of the free surface energy of substrates and coatings based on the glass-crystalline systems $\text{PbO}\text{--}\text{ZnO}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3$.

The free surface energy of the synthesized coatings SO 100–1 and SC 90–1 varies in the range of $27.57\text{--}29.55\ \text{mJ/m}^2$. It was found that the maximum level of

free surface energy is provided by the formation of the largest contact area between the applied dielectric layer and the substrate. This in turn leads to the formation of maximum cohesion of applied coatings.

The fifth section presents the results of investigations of the thermal and electrophysical properties of functional coatings based on glass-crystalline materials of SC 90–1, SC 100–1, SC 88 and SC 90 brands. Industrial tests of the "steel 40H13 — coating of SC 90–1 — resistive layer H20N80" system in the purge air heater was performed.

To improve the homogeneity of crystalline structure of coating, optimization of heat treatment modes using differential thermal analysis (DTA) of the initial mixtures of powders, which were used for the synthesis of coatings, was carried out. The softening point of glass-crystalline materials based on powders of the brands SC 90–1, SC 100–1, SC 88, SC 90 in the amorphous state is approximately 330 ° C, whereas in the crystalline — 470 ... 500 ° C. This allows to obtain on the surface of coatings the resistive layer, the synthesizing temperature of which will exceed the liquidus temperature (550 ... 590 ° C) of the crystallized coating material.

To assess the ability of applied insulating coatings to conduct heat efficiently from the resistive layer to the substrate, the thermal conductivity, thermal diffusivity, and heat capacity of the synthesized coatings and substrates were investigated. A comparative evaluation of thermophysical properties was also studied on previously synthesized dielectric coatings based on AlN, MgO compounds deposited by the magnetron sputtering method. The temperature dependences of the thermophysical characteristics of dielectric coatings and substrates showed the expediency of using as a dielectric coating material glass-crystalline systems PbO–ZnO–B₂O₃ on substrates made of steel 40x13. Dielectric coatings AlN, MgO have high differences in the values of thermal conductivity with respect to the substrates on which they are applied. A small spread of thermal conductivity, heat capacity and thermal diffusivity in the system "substrate 40H13 – coating PbO–ZnO–B₂O₃" system will significantly increase the life of the heating device as a whole.

One of the main properties of insulating coatings is their electrical strength. The value of breakdown voltage of PbO–ZnO–B₂O₃ coatings varies in the range of 1850–1340 kV. With increasing thickness of coatings, the probability of their electrical breakdown decreases. The maximum values of breakdown voltage 2.0–2.1 kV were obtained at a coating thickness of 140 μm. However, a further increase in the thickness of the coatings leads to their embrittlement and peeling off the substrate.

Determined that the coatings based on glass-crystalline materials of the brands SC 90–1 (1850 kV) and SC 100–1 (1730 kV) have the best insulating properties in comparison with the coatings of SO 88 (1470 kV) and SC 90 (1340 kV). The value of the electrical strength of the synthesized coatings decreases with increasing thickness. High insulation characteristics of electrical strength have the functional coatings with a thickness of 60–90 μm.

The electrophysical properties of dielectric layers formed on the basis of glass-crystalline PbO–ZnO–B₂O₃ systems were investigated by measuring the temperature dependences of their dielectric characteristics in the "heating-cooling" mode of samples in the temperature range of 20–300 °C. The electrical conductivity and resistivity of the coatings were also investigated for an alternating current. The value of the resistivity and the coefficient of dielectric losses increase by the hyperbolic dependence with increasing temperature.

Taking into account that the average operating temperature of FHE is 160–190 °C, then it can be argued that insignificant dielectric losses and a decrease in the resistivity of synthesized dielectric coatings at these temperatures will not affect the reliability and safety of the heating device.

The results of experimental studies have shown that the heating elements of the "40H13 — SC 90–1 — resistive layer" system have an optimal combination of the existing structure and electrophysical properties. At LLC Kreduv, according to our recommendations, a prototype of a heating element was made, in which a glass-crystalline material of SC 90–1 brand was used as the dielectric layer, and as a resistive layer - a nichrome of H20N80 brand. The prototype was installed in the

working part of the air heater, which consists of several heating elements made on the basis of floss pastes among which a sample was made. Further on the assembly area was assembled the design of the air heater, which was tested on an industrial bench. Given the high working properties of the prototype, he successfully passed bench and industrial tests. The recommendations are taken into account in modernization of technological process of production of FHE.

Scientific novelty.

1. The use of a glass-ceramic material based on the $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ system doped with Al_2O_3 , SiO_2 and BaO oxides (patent of Ukraine No. 102986) was proposed for the first time for the synthesis of dielectric layers of FHE. This made it possible to obtain a minimum scatter in the values of the thermal properties (thermal conductivity 18 – 24 $\text{W/m}\cdot\text{K}$) between the substrate of 40X13 steel and synthesized coatings in combination with high values of their electrical strength ($15 - 22 \cdot 10^6 \text{ V/m}$).

2. It was found that the volume fraction of the pores of a glass-ceramic material based on the $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ system decreases from 19.7% to 4.1% as a result of doping with BaO . This facilitates the sublimation of organic solvents from the volume of the coating, due to a decrease in the glass formation temperature from 358 to 328 °C.

3. It has been established for the first time that doping of the coating material of the $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ system with oxides: BaO up to 1.7%, Al_2O_3 up to 1%, SiO_2 up to 2% allows to obtain maximum breakdown voltage (1850 kV) and minimum dielectric losses at low frequencies and temperatures 25...200 °C, as a result of a decrease in the influence of relaxation processes at the pore boundaries and other coating defects.

4. For the first time to predict the adhesive strength of dielectric coatings to substrate of 40X13 steel, and resistive coatings to dielectric layers, the method of determining free surface energy by the method of optical tensometry was used, which made it possible to establish the relationship between the micromechanical properties of the coating and the microtopography of the substrate surface.

Practical significance of the results.

1. A device for synthesizing low-melting glass-crystalline coatings and enamels has been developed, in which heating is carried out by a contact method from the heater to the substrate through a flat heating element in the programmed mode of the thermostat. This allowed to reduce the spread of temperatures in the working space of the furnace to ± 3 °C, to reduce the energy intensity of the heat treatment process of PbO–B₂O₃–ZnO glass-ceramic coatings, and to improve their quality and efficiency due to ensuring a minimum temperature spread near the critical points of the beginning/end of the glass formation and crystallization processes.

2. Methods for the formation of an insulation coating based on the cemental cement of the brand SC 90-1 (patent of Ukraine No. 102986, placed on 25.11.2015, bulletin No. 22) and on the basis of magnesium oxide on a flat heating element (patent of Ukraine No. 102872, Published 25.11.2015 , Bulletin No. 22) were investigated.

3. For LLC "Krediv" developed technical recommendations for the formation of dielectric coatings based on PbO–B₂O₃–ZnO glass-ceramic system on the substrates of steel 40X13 with different chemical composition. The recommendations have been developed to improve the technology of production of FHE for calorifers of rolling stock and electric transport with the expected economic effect of 180000 hryvnias based on 6000 heating elements (the certificate on the use of technical recommendations is attached).

4. The materials of the thesis are introduced into the educational process in Lviv Polytechnic National University when teaching lecture courses and laboratory works on the disciplines "Alloys with special properties", "Materials Science", "Surface Physics and Chemistry", "Surface Treatment" for specialties 132 - Materials Science and 136 - Metallurgy (the act of implementation is attached).

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

LIST OF PUBLICATIONS BY THE SUBJECT OF DISSERTATION

Articles in scientific journals included in international databases Scopus and WoS

1. З.А. Дурягіна, Т.М. Ковбасюк, С.А. Беспалов Аналіза конкурентоспроможних метод підвищення експлуатаційних властивостей функціональних шарів пласких нагрівальних елементів // Успехи фізики металлов. – 2016. – т.17. – № 1. – С.29–51.
2. Z.A. Duryahina, T.M. Kovbasyuk, S.A. Bespalov, V.Ya. Pidkova, Micromechanical and Electrophysical Properties of Al_2O_3 Nanostructured Dielectric Coatings on Plane Heating Elements // Materials Science. – 2016. – Vol. 52. – No. 1. – P.50–55.
3. Z. Duriagina, T. Kovbasyuk, M. Zagula-Yavorska, S. Bespalov, M. Drajewicz, K. Dychtoń, M. Kindrachuk, Comparative estimation of the structure and electrical properties of functional layers based on $PbO-ZnO-B_2O_3$ glass ceramic sealant // Powder metallurgy and metal ceramics. – 2016. – № 9/10. – P.580–584.
4. З.А. Дурягіна, Т.М. Ковбасюк, М. Zagula-Yavorska, С.А. Беспалов, Теплофізичні властивості склокристалічних ізоляційних шарів для пласких нагрівних елементів // Металлофиз. новейшие технол. – 2016. – т. 38. – № 10. – С.1367–1378.
5. Z. Duriagina, T. Kovbasyuk, T. Bialopiotrowicz, S. Bespalov, Energy state and micromechanical properties of $PbO-ZnO-B_2O_3$ glass-ceramic functional coatings on AISI420 stainless steel substrate // Functional Materials. – 2017. – Vol. 24. – № 2. – P.1–6.

Article in scientific journal of Ukraine.

6. З.А. Дурягіна, Т.М. Ковбасюк, С.А. Беспалов, Оптимізація технологічного процесу формування діелектричних склокристалічних покриттів системи $PbO-ZnO-B_2O_3$ на сталі 40X13 // Металознавство та обробка металів. – 2016. – т.16. – № 4. – С.15–20.

Patents of Ukraine on utility model

7. Патент № 102986 Україна, МПК С23С20/00. Спосіб отримання електроізоляційного покриття із ситалоцементу / З.А. Дурягіна, **Т.М. Ковбасюк**, Т.Л. Тепла, А.П. Оксенюк, О.Ю. Грималаяк; власник Нац. ун-т «Львів. політехніка». – № u2015 05645, заявл. 08.06.2015, опублік. 25.11.2015, бюл. № 22. – 2 с.
8. Патент № 102872 Україна, МПК С23С20/00. Спосіб формування ізоляційного покриття оксиду магнію на нагрівному елементі / З.А. Дурягіна, **Т.М. Ковбасюк**, Т.Л. Тепла, О.Ю. Грималаяк; власник Нац. ун-т «Львів. політехніка». – № u2015 04625, заявл. 13.15.2015, опублік. 25.11.2015, бюл. № 22. – 2 с.

Conference proceedings

9. **Т. Kovbasyuk.**, Yu. Shapran, Thermo-kinetic properties of the new materials for functional layers of flat heating elements // Materials of 5th International youth science forum “LITTERIS ET ARTIBUS”, Lviv, November 26–28, 2015 – Л: Видавництво Львівської політехніки, 2015. – С.296-298. (*full participation*)
10. **Т. Kovbasyuk**, О. Klymko, М. Baziuk, Structure and properties of dielectric coatings based on fusible glass-ceramic materials // Materials of 6th International youth science forum “LITTERIS ET ARTIBUS”, Lviv, November 24–26, 2016 – Л: Видавництво Львівської політехніки, 2016. – С.314–317. (*full participation*)
11. Z.A. Duriagina, **Т.М. Kovbasiuk**, S.A. Bepalov, Nano-structured surface layers which operate as a new materials // Materials of the International meeting «Clusters and nanostructured materials (CNM-4)», October 12–16, 2015. – Uzhgorod, Ukraine. – 2015. – P.36. (*full participation*)
12. З.А. Дурягіна, **Т.М. Ковбасюк**, J. Nowak, С.А. Беспалов, Рентгеновская фотоэлектронная спектрометрия диэлектрических покрытий на основе стеклокристаллической системы $PbO-ZnO-B_2O_3$ // Материалы 5-й международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2016:

Беларусь–Россия–Украина (НАНО–2016)», Мінськ, 22–25 листопада 2016 р. – Минск: Беларуская навука. – С.141–144 (*distance participation*)

13. Z. Duriagina, **T. Kovbasyuk**, T. Bialopiotrowicz, Adhesion Properties of Functional Layers Based on Fusible Glass-Ceramic for Flat Heating Elements // Official proceedings of MICROTERM 2017 - Microtechnology and Thermal Problems in Electronics, June 27-29 2017. – Lodz, Poland. – 2017. – P.59–61. (*full participation*)

14. **T. Ковбасюк**, З. Дурягіна, Будова та мікромеханічні характеристики наноструктурованих діелектричних покриттів Al_2O_3 на плоских нагрівних елементах // Тези доповідей 12-го міжнародного симпозіуму українських інженерів-механіків у Львові, 28–29 травня 2015 р. – Л: КІНПАТРИ ЛТД, 2015. – С.114–115. (*full participation*)

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

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

17. **Т.М. Ковбасюк**, В.А. Вергун, В.І. Ваврух, Удосконалення технології термічної обробки склокристалічних діелектричних покриттів на основі системи $PbO-ZnO-B_2O_3$ // 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. (*full participation*)

ЗМІСТ

	стор.
ВСТУП	30
РОЗДІЛ 1. СТАН ПРОБЛЕМИ СИНТЕЗУВАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ШАРІВ НА ОСНОВІ СКЛОКЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ	37
1.1 Виготовлення плівкових нагрівних елементів з використанням альтернативних методів синтезу функціональних покриттів.....	37
1.2 Склокристалічні матеріали: технологія отримання, властивості та застосування	43
1.3 Склокристалічні матеріали на основі легкоплавкої оксидної системи PbO–ZnO–B ₂ O ₃	58
1.4 Постановка задачі досліджень	62
1.5 Висновки до розділу 1.....	66
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	67
2.1. Методика синтезу функціональних шарів на основі склокристалічної системи PbO-B ₂ O ₃ -ZnO.....	67
2.2. Методи дослідження структури та властивостей сформованих функціональних покриттів	72
2.2.1 Методи дослідження структури	72
2.2.2 Визначення адгезійної міцності покриттів.....	75
2.2.3 Визначення енергетичних характеристик поверхні покриттів та підкладок	77
2.2.4 Методи дослідження теплофізичних властивостей.....	80
2.2.5 Визначення електрофізичних властивостей синтезованих функціональних покриттів.....	84
2.2.5.1 Дослідження діелектричної міцності	84
2.2.5.2 Дослідження діелектричної проникності, кута діелектричних втрат та питомого опору покриттів.....	87

2.3	Висновки до розділу 2.....	89
РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ ПОВЕРХНІ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ПOKPИTTIB HA OCHOBI CKЛOKPИCTAЛIЧНИХ МАТЕРІАЛІВ МАРOK CЦ 90–1, CЦ 100–1, CЦ 88 та CЦ 90.....		
90		
3.1	Дослідження топографія поверхні функціональних покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок CЦ 90–1, CЦ 100–1, CЦ 88 та CЦ 90.....	90
3.2	Дослідження мікроструктури функціональних покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок CЦ 90–1, CЦ 100–1, CЦ 88 та CЦ 90.....	93
3.3	Рентгеноструктурні дослідження функціональних покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок CЦ 90–1, CЦ 100–1, CЦ 88 та CЦ 90.....	96
3.4	Топографія поверхні підкладок для нанесення ізоляційних покриттів CЦ 90–1, CЦ 100–1, CЦ 88 та CЦ 90.....	100
3.5	Висновки до розділу 3.....	101
РОЗДІЛ 4. АДГЕЗІЙНІ ТА МІКРОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПOKPИTTIB HA OCHOBI CKЛOKPИCTAЛIЧНИХ МАТЕРІАЛІВ МАРOK CЦ 90–1, CЦ 100–1, CЦ 88 та CЦ 90.....		
103		
4.1	Адгезійні властивості покриттів CЦ 90–1, CЦ 100–1, CЦ 88 та CЦ 90.....	103
4.2	Мікромеханічні властивості покриттів CЦ 90–1, CЦ 100–1, CЦ 88 та CЦ 90.....	108
4.3	Прогнозування показників адгезійної міцності залежно від рівня вільної поверхневої енергії покриття та підкладок	110
4.4	Висновки до розділу 4.....	115

РОЗДІЛ 5. ТЕПЛОВІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ МАРОК СЦ 90–1, СЦ 100–1, СЦ 88 та СЦ 90.....	117
5.1 Теплові властивості синтезованих покриттів.....	117
5.1.1 Диференційний термічний аналіз підкладок та покриттів на основі СЦ 90–1, СЦ 100–1, СЦ 88 та СЦ 90.....	117
5.1.2 Дослідження теплопровідності, теплоємності та температуропровідності функціональних покриттів ПНЕ.....	121
5.2 Електрофізичні властивості синтезованих покриттів.....	126
5.2.1 Дослідження електричної міцності синтезованих покриттів..	126
5.2.2 Дослідження діелектричних характеристик та питомого опору синтезованих покриттів	129
5.3 Стендові випробування нагрівача « сталь 40Х13 – покриття СЦ 90-1 – резистивний шар Х20Н80» у продувному калорифері КЭП2-10-4-220/380.....	134
5.4 Висновки до розділу 5.....	135
ВИСНОВКИ.....	137
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	140
ДОДАТОК А.....	150
ДОДАТОК Б.....	153
ДОДАТОК В.....	155

ВСТУП

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 електронагрівних 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 сталеві 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 застосувати 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. Геодосяна, Н.М. Павлушкина, З. Стрнда, З.А. Дурягіної та А.І. Тельмінова), в роботі обґрунтовано доцільність використання саме склокристалічних матеріалів на основі системи $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$.

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, 2016–2018 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 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$.

2. Розробити та оптимізувати технологічний процес синтезування матеріалу діелектричних покриттів склокерамічної системи $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$, 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 $PbO-B_2O_3-ZnO$ для формування оптимальної будови ізоляційних покриттів ПНЕ шляхом порівняльної оцінки їх теплових та електрофізичних властивостей.

Об'єкт дослідження. Вплив хімічного складу, технології синтезування та мікроструктури склокерамічних покриттів системи $PbO-B_2O_3-ZnO$ на мікромеханічні, адгезійні, теплові та електрофізичні властивості.

Предмет дослідження. Склокерамічний матеріал покриттів системи $PbO-B_2O_3-ZnO$, легованої оксидами Al_2O_3 , SiO_2 та BaO , що синтезовані на поверхні підкладок зі сталі 40X13 та сплаву АМг2.

Методи дослідження. 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 з допомогою рентгеноструктурного, мікрорентгеноспектрального аналізів та методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Особливості будови поверхні сформованих покриттів та підкладок, структурно-геометричні параметри їх шорсткості визначали з використанням методу інтерференційної профілометрії. Для визначення рівня адгезійної міцності покриттів використовували методи склерометрії, прямого відриву та зсуву покриття відносно підкладки. Для прогнозування адгезійної міцності функціональних шарів, методом оптичної тензометрії з вимірюванням кутів змочування різних речовин, досліджували рівень вільної поверхневої енергії підкладок. Для визначення мікротвердості та модулю Юнга використовували методику мікроіндентування. За допомогою методу диференціального термічного аналізу встановлювали температури фазових перетворення 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.

Наукова новизна. 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 40Х13 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 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 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 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 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 підкладок.

Практичне значення отриманих результатів. За результатами роботи запропоновано методологію синтезування функціональних покриттів на основі склокераміки системи $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 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 експлуатаційної надійності, їх 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 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, підвищити їх якість та працездатність внаслідок забезпечення мінімального розкиду температур ($\pm 3^\circ\text{C}$) 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 $PbO-B_2O_3-ZnO$ 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 симпозиум 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 MICROTHERM 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.

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.

РОЗДІЛ 1

СТАН ПРОБЛЕМИ СИНТЕЗУВАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ШАРІВ НА ОСНОВІ СКЛОКЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1 Виготовлення плівкових нагрівних елементів з використанням альтернативних методів синтезу функціональних покриттів

За умов збільшення дефіциту природних енергоносіїв використання електричного струму в якості джерела теплової енергії набуває все більшої актуальності. Однією із нагальних проблем є розробка екологічно чистого, низькоінерційного електричного обігрівача для обігріву житлових приміщень, рухомого залізничного та міського транспорту. Наразі технологія виготовлення плоских нагрівальних елементів (ПНЕ) є низькопродуктивною, дороговартісною та енергоємною. Вона ґрунтується на методі багаторазового трафаретного друку з наступним складним термічним обробленням функціональних шарів. Причому діелектричні та резистивні пасти, які застосовуються в даній технології, містять дорогоцінні метали [1].

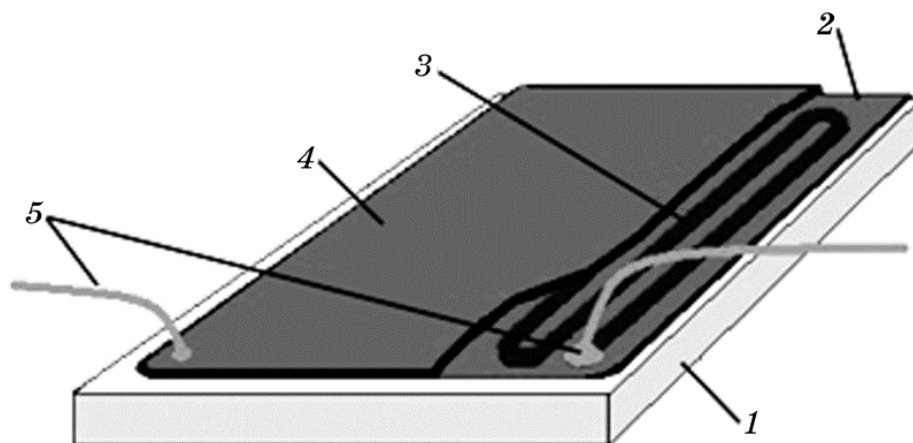
Основними вимогами, що ставляться до нагрівних приладів є забезпечення рівномірного розподілу температури по поверхні, що нагрівається, і постійного теплового потоку на контактній поверхні теплообміну.

Головним недоліком нагрівних приладів з протяжними функціональними елементами (трубчаті електронагрівачі, спіралі, нагрівні стержні та дроти) є протиріччя між низькою продуктивністю обігрівання і високою температурою електронагрівних елементів [2]. У сучасних приладах ця проблема вирішується використанням проміжних теплоносіїв (вода, повітря, масло), збільшенням твердих масивів, що передають тепло або застосуванням інфрачервоного випромінювання. Проте такі технологічні прийоми значно знижують тепловий ККД, збільшують інерційність нагрівачів, зменшують термін служби і підвищують ціну теплових агрегатів.

На сучасному етапі існує тенденція заміни елементної бази нагрівальних приладів з протяжними функціональними елементами (трубчаті електронагрівальні прилади, нагрівальні стрижні, тощо) на поверхнево розподілені ПНЕ.

Відомості про ПНЕ вперше з'явилися у середині 70-х років минулого сторіччя у вигляді патентів [3–7], число яких з кожним роком збільшувалось. Формально ці підходи можна класифікувати за конструктивними особливостями, матеріалами складових частин, методами виготовлення, мірою захищеності функціональних вузлів від дії навколишнього середовища, робочою температурою і можливостями зміни форми ПНЕ.

Основними конструктивними елементами ПНЕ є: підкладка, що виконано із тонколистового діелектричного матеріалу або металевого листа з електроізоляційним покриттям; резистивний електронагрівальний функціональний елемент, який виконано у вигляді тонкої суцільної або хвилястої плівки; захисна оболонка, яку виконано у вигляді тонкошарової газонепроникної ізоляції; контактні електроди, які через струмовідводи під'єднуються до мережі електричного струму. (рис. 1.1.).



1 – підкладка; 2 – діелектричний шар; 3 – резистивний елемент; 4 – захисна оболонка; 5 – контактні електроди з струмовідводами.

Рисунок 1.1 – Принципова схема ПНЕ [1]:

Конструктивні особливості виконання резистивного елемента, що у вигляді суцільної тонкої плівки або нанесеної у вигляді певного візерунку

рівномірно вкриває майже усю поверхню ПНЕ, дають можливість усувати недоліки нагрівачів з протяжними елементами. Зокрема, це стосується рівномірного розподілу резистивного шару, що забезпечує мінімальну різницю між температурою поверхні, що нагрівається, і температурою оточуючого середовища. Це виключає необхідність використання додаткових приладів для узгодження теплообміну з довкіллям і обумовлює відомі переваги ПНЕ. До них відносяться — універсальність, рівномірний розподіл теплового потоку на поверхні теплообміну, безінерційність, можливість саморегулювання теплової потужності, збільшення коефіцієнта корисної дії, пожежо- й електробезпека, відсутність шкідливої дії нагрівального елемента на довкілля (висушування та іонізація повітря) тощо [1].

Топологічна модель розміщення нагрівного елемента описаної конструкції називається класичною моделлю [8]. На базі різновидів класичної моделі, що відрізняються за матеріалом, конфігурацією і розмірами конструктивних елементів, їх розміщенням відносно один одного, а також кількістю резистивних нагрівних елементів, створено ряд електронагрівних приладів. До них належать прилади для нагрівання рідких середовищ, наземні електричні нагрівачі, панельні електроконвектори, кухонні електроприлади, стаціонарні, переносні або підвісні обігрівачі житлових, громадських і промислових приміщень, елементи для сушильних шаф, камер і боксів, калорифери, вентилятори, технологічні теплові агрегати, тощо (рис. 1.2.)

У приладах класичної моделі підкладка може бути виконана із достатньо міцного і теплопровідного матеріалу, що забезпечує цілісність конструкції за мінімальної інерційності у робочому діапазоні температур. До таких матеріалів відносяться тонкі камінні, керамічні, скляні і ситалові листи, що покриті склоемаллю чи іншим електроізоляційним шаром; металеві листи товщиною 0,5–0,8 мм; електротехнічний картон; азбест, пластмаса тощо. При цьому несуча підкладка може бути сформована як попередньо, так і після конструювання ПНЕ шляхом комплексної термообробки. Крім того, авторами [9–13] запропоновано виготовляти підкладки для друкованих плат та гібридних

інтегральних схем з алюмінію та сплавів на його основі. Це виправдано враховуючи високу теплопровідність, механічні та технологічні властивості.

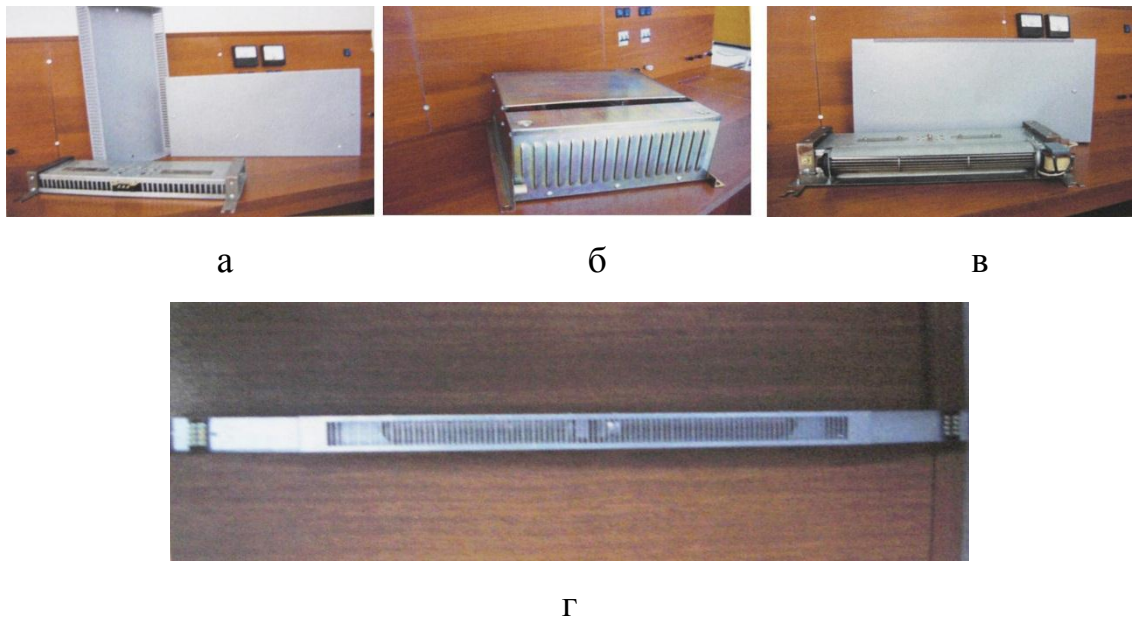


Рисунок 1.2 – Обігрівачі різних типів: а – конвекційна піч; б – калорифер продувний; в – калорифер для обігріву повітря; г – калорифер для створення повітряної завіси у дверному проході кабіни машиніста електровоза

Для формування діелектричних шарів у ПНЕ використовувались як традиційні методи, такі як метод трафаретного друку, що полягає у послідовному спіканні паст у печах конвеєрного типу, так і високоенергетичні методи, що набули широкого розповсюдження [2,8,14,15]. Ізоляційний шар повинен мати наступні властивості: високий питомий опір (електрична міцність); співмірний з підкладкою та резистивним шаром коефіцієнт термічного розширення; низьку гігроскопічність; високу теплопровідність, хімічну стабільність та спорідненість з матеріалом резистивного шару.

Вибір матеріалу, призначеного для формування резистивного шару ПНЕ, здійснюється залежно від очікуваної робочої температури і гнучкості нагрівача. Так в «жорсткому» ПНЕ з високою робочою температурою за нагрівний елемент використовують витравлену у вигляді певного візерунку металеву фольгу або плівку, нанесену на підкладку будь яким методом. Металеву фольгу закріплюють на керамічну підкладку органічними клеями,

склоемаллю або іншими матеріалами. Для формування металеві плівки використовують трафаретний друк, вакуумне, повітряно-крапельне або плазмове напилювання, електролітичне осаджування тощо. Для фіксації металеві плівки на підкладку часто використовують метод спікання. Для формування жорстких нагрівних елементів високотемпературних ПНЕ використовують також композиції, що складаються з електропровідних, діелектричних і зв'язуючих шарів.

Електропровідні шари формують з порошків дорогоцінних або звичайних металів, оксидів напівпровідників, високотемпературних напівпровідникових сполук перехідних металів (карбіди, нітриди, силіциди, бороїди), вуглеграфітових порошків тощо.

Діелектричні шари у поєднанні з резистивними використовуються для регулювання електричного опору резистивного елементу. В якості таких матеріалів застосовують тонкодисперсні порошки корунду, кремнезему тощо.

Струмівідводи у ПНЕ виготовляють з металевих сіток, решіток, дротів, фольги, плівок тощо. Металеві сітки і плівки накладають на резистивний шар через струмопровідну пасту, решітку, фольгу або дріт – на підкладку під резистивною пастою. При нанесенні струмопровідної плівки використовують трафаретний друк, повітряно-крапельне або плазмове напилювання, електролітичне осадження тощо.

На сучасному етапі розвитку промисловості для виготовлення ПНЕ використовують в основному спікання діелектричних та резистивних паст і методи трафаретного друку. Проте й дотепер залишаються не вирішеними ряд проблем, до числа яких відноситься достатньо велика деформація ПНЕ шляхом прогину (рис. 1.3), через утворення якого, поверхня нагрівача відокремлюється від радіатора, що значно знижує ККД теплопередачі. Через деформування ПНЕ відбувається розтріскування шарів та вихід з ладу усього елементу. В результаті на підприємство надходять рекламації замінити ПНЕ на встановлених приладах.

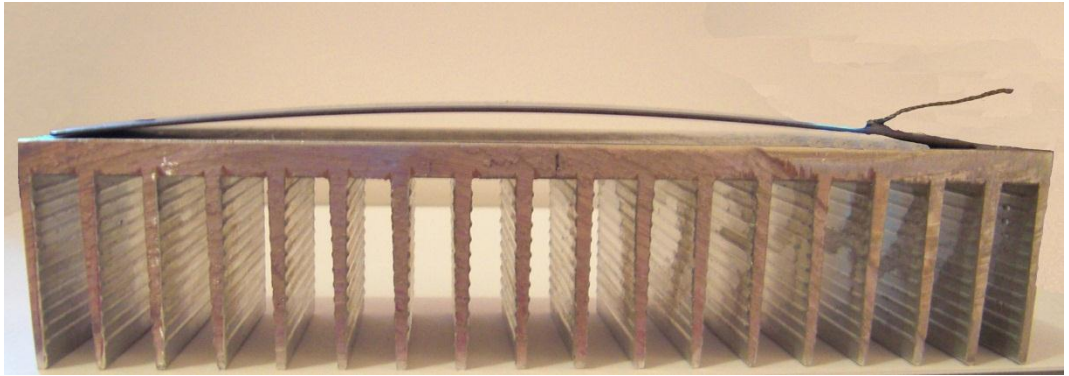


Рисунок 1.3 – Деформація нагрівного елемента

Прогин ПНЕ пов'язаний з трьома основними чинниками: короблення металевої основи під час термооброблення, нерівномірність за товщиною склоподібного покриву і різниця ТКЛР матеріалів основи і покриття. Негативний вплив перших двох причин можна уникнути, використовуючи термостійкі матеріали та регулюючи технологічні процеси нанесення покриву, щоб забезпечити рівномірність його товщини. Вплив різниці ТКЛР є неоднозначним, оскільки в ряді випадків за доволі хорошого їх узгодження, прогин все ж утворюється [16, 17]. З іншого боку, прогин ПНЕ може бути спричинений значною різницею між коефіцієнтами теплопровідності склоподібного діелектричного та провідного шарів, та пов'язаних з цим внутрішніми напруженнями. За розташування резистивного шару з одного боку металевої основи швидке нагрівання резистора спричиняє суттєвий градієнт температур захисного та ізоляційного покривів і металу. На стику «скло-метал» утворюються термомеханічні напруження, пропорційні різниці температур. Це зумовлює утворення мікротріщин, що знижує надійність ПНЕ [17]. Крім того необхідно враховувати також усадку скла під час спікання, що може призвести до виходу з ладу ПНЕ.

Проаналізувавши послідовність заміни існуючої елементної бази нагрівних приладів з протяжними функціональними елементами на електронагрівні прилади з поверхнево-розподіленими резистивними елементами, з-поміж ряду очевидних переваг можна виділити низку невирішених питань. До них належать: велика різниця ТКЛР та

теплопровідності вживаних матеріалів, деформація ПНЕ, усадка скла, трудомісткість та висока вартість діелектричних та резистивних паст (до їх складу входять дорогоцінні метали) тощо. Тому, враховуючи сучасний стан розвитку науково-технічної бази та необхідність вирішення вище наведених проблем, вимальовується необхідність розробки та впровадження нових матеріалів та технології виготовлення ПНЕ для підвищення їх експлуатаційної надійності, спрощення та зниження вартості технології виготовлення [18–25].

1.2 Склокристалічні матеріали: технологія отримання, властивості та застосування

Склокристалічні матеріали (ситали) — клас матеріалів з мікрокристалічною структурою, розмір кристалів якої не перевищує 1...2 мкм. Ситали отримують внаслідок керованої кристалізації скла спеціального складу [26].

Перше перетворення скла в тонкокристалічну “склокераміку” було здійснено фірмою “Корнінг” в 1957 році [27, 28]. Новий кристалічний матеріал назвали “пірокерам”, який по суті отриманий із незакристалізованого (аморфного) скла. Відкриття нового матеріалу відбулося в результаті використання праць американського вченого Дональда Стукєя, який відкрив метод стимулювання процесу кристалізації скла і отримання з нього нових матеріалів [29, 30]. Поява нової технології стала можливою завдяки розвитку теорії кристалізації, яка полягає в тому, що кристали виникають і починають рости одночасно в багатьох субмікроскопічних центрах кристалізації, розподілених рівномірно за об’ємом скломаси [31]. Таким чином, процес кристалізації скла, відомий до того часу як спонтанний набрав ознак керованого процесу для створення нових матеріалів — ситалів.

Від того часу всі зусилля дослідників були сконцентровані на створенні умов рівномірної кристалізації за об’ємом скломаси. Отже, ситалом називають матеріал мікрокристалічної будови, отриманий методом каталізованої

(стимульованої по Стукею) кристалізації рідкого скла відповідного хімічного складу [32].

Відмінність методу отримання ситалу від методів отримання інших відомих полікристалічних матеріалів (корунду, магнезиту та ін.) полягає в тому, що ситали як і металеві сплави отримують із розплавів, які:

- мають кристалічну будову;
- володіють властивостями скла (в'язкість, текучість, швидкість твердіння та ін.);
- здатні в переохолодженому стані утворювати зародки кристалізації, кількість яких визначається режимом термообробки;
- утворюють кристалічні фази, що визначають певні задані властивості;

На відміну від інших полікристалічних матеріалів ситали отримують із розплавів скла, в яких міститься каталізатор, що на стадії термообробки сприяє утворенню кристалічних зерен заданих фаз. Ситали можна також отримувати із порошку скла відповідного хімічного складу методом спікання, в результаті чого порошок кристалізується і перетворюється в монолітний матеріал полікристалічної будови.

Ситали, як правило, отримують двома методами:

- спіканням порошоків скла (розмір зерен ~ 10 мкм) з добавкою порошку каталізатора;
- спіканням порошку скла, в який каталізатор введено в розплавленому стані.

Отже, для отримання ситалів необхідно: вибрати відповідний хімічний склад порошку скла; ввести до його складу каталізатор та розплавити систему; провести спеціальну термічну обробку сформованого виробу [32].

Ситали володіють високими електроізоляційними властивостями, які в ряді випадків перевершують діелектричні властивості керамічних матеріалів. Значення електрофізичних властивостей ситалів (таблиця 1.1) свідчать про велику різноманітність властивостей та широкі можливості, що відкриваються

при використанні методу кристалізації скла для отримання матеріалів із заданими діелектричними властивостями.

Таблиця 1.1

Електрофізичні властивості ситалів і деяких інших матеріалів (при кімнатній температурі) [33]

Матеріал	Питомий електричний опір ρ		Тангенс кута діелектричних втрат $\operatorname{tg} \delta$ за різної частоти		Діелектрична проникність ϵ за різної частоти		Пробивна напруга $E_{\text{пр}}$, $10^6 \cdot \text{В/м}$
	об'ємний, Ом·см	поверхневий, Ом·см ⁻²	10^6 Гц	10^{10} Гц	10^6 Гц	10^{10} Гц	
Технічні ситали	10^{10} – 10^{18}	10^{10} – 10^{17}	0,004–0,05	0,004–0,02	5–10	4,5–12	10–50
Шлако-ситали	10^{16} – 10^{17}	–	–	0,004–0,007	–	6,2–7	20–50
Пірокерам 9606	10^{10} *	–	0,0015–0,0024	0,0003	5,58–5,62	5,45–5,53	–
Пірокерам 9608	$10^{8,1}$ *	–	–	0,0068	6,78	6,54	–
Електро-технічний фарфор	$10^{13,7}$ – 10^{15}	10^{14}	0,0015	–	5,6	–	20–30
Віконне скло	10^{11} – 10^{13}	10^{10} – 10^{11}	0,009	0,017	7,2	6,7	–
Кварцове скло	10^{18}	–	0,0002	0,0002	3,5–3,8	3,5–3,8	–
Спечений корунд	$10^{15,3}$	–	0,0004	0,0015	8,8	8,8	14–23

* Дані приведені для $t = 250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для використання ситалів в якості ізоляційних покриттів необхідно досягнути високих значень питомого опору та електричної міцності при низьких діелектричних втратах. Такими властивостями володіють технічні ситали та шлакоситали. Електричні властивості ситалів залежать від структури і фазового складу матеріалів. До кристалічних фаз, що володіють високими електроізоляційними властивостями та високим електричним опором

відносяться: воластоніт, форстерит, діопсид, кордієрит і ін. Ситали на їх основі є хорошими ізоляторами. Не менш важливим є хімічний склад ситалу. Загальновідомим фактом є те, що присутність лужних оксидів (Na_2O , K_2O , Li_2O) зменшують електричний опір. Температурна залежність електропровідності ситалів, так само як і скла носить експоненціальний характер:

$$\ln R \sim \frac{1}{T}, \quad (1.1)$$

де R — опір; T — абсолютна температура.

Значення ізоляційних властивостей ситалів за підвищених температур (до $600\text{ }^\circ\text{C}$) набагато перевищують значення цих властивостей у звичайного скла. Ситали володіють високою електричною міцністю, яка перевищує електричну міцність кераміки (таблиця 1.1). Це пояснюється низькою пористістю матеріалу, високою однорідністю тонкодисперсною структурою ситалів, що забезпечує рівномірність розподілу електричного поля в них.

Необхідно відмітити, що значення електричної міцності ситалів залежать від методу випробування, розміру зразка, однорідності прикладеного електричного поля, форми електродів тощо. Зокрема, електрична міцність, як правило, зростає із зменшенням товщини покриття. При ретельно підібраних електродах на тонких зразках ($\sim 150\text{ мкм}$) вона може досягати 10^9 В/м [33].

Завершальною і найважливішою в технології отримання виробу з ситалу є термічна обробка [34]. В результаті термічної обробки ситал набуває відповідних властивостей. Разом із тим слід відмітити, що розробка ефективного режиму термічної обробки є найскладнішою. Призначення термічної обробки полягає в тому, щоб вона забезпечила: утворення максимальної кількості центрів кристалізації; необхідну степінь кристалічності; заданий фазовий склад ситалу.

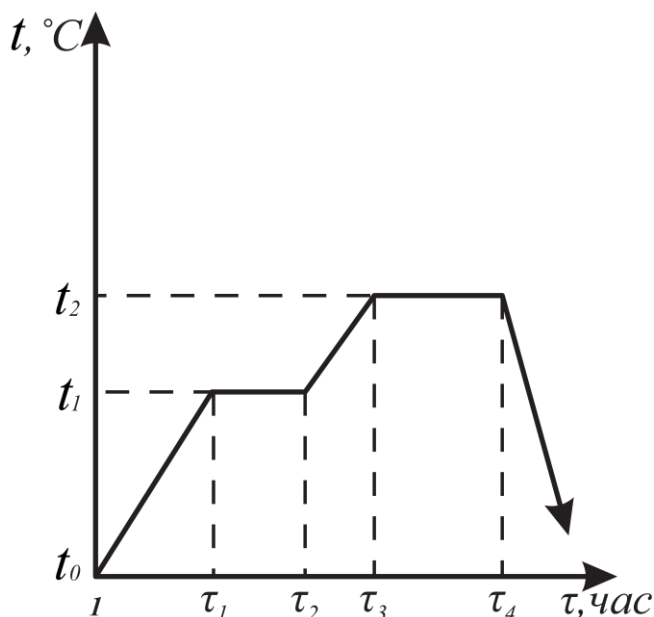
Перша умова забезпечує дрібнозернистість структури, друга — можливість повного перетворення скла в полікристалічний матеріал, третя — виділення кристалічних фаз з певними властивостями. Крім того, дуже

важливою технологічною вимогою до режиму термічної обробки є його короткочасність. Загальна схема режиму термічної обробки ситалізації скла показана на рисунку 1.5. Не має значення, чи процес проводиться при нагріванні чи при охолодженні, може змінитися лише послідовність виділення фаз. Вирішальне значення мають параметри визначення першої — t_1 і другої — t_3 температури зупинки на графіку термічної обробки та тривалість цих зупинок. Для кожної ізотермічної витримки повинна існувати тільки одна температура. Ця задача вирішується експериментально.

Оптимальний режим передбачає встановлення оптимальної швидкості нагрівання, яка визначатиме структуру закристалізованого матеріалу. При великій швидкості нагрівання об'ємні зміни, які супроводжують кристалізацію, відбуваються так швидко, що напруження, які виникають між кристалічними зернами різних фаз не встигають релаксувати. Це приводить до появи тріщин, особливо у випадку товстоплівкових ситалових покриттів на металах. Мала швидкість нагрівання не раціональна з економічної точки зору, бо на виготовлення виробу буде витрачатися багато часу.

Як правило, швидкість нагрівання складає $(2 - 5) \text{ }^\circ\text{C/хв}$, а в окремих випадках — $10 \text{ }^\circ\text{C/хв}$ і більше. Ці параметри підбираються експериментально.

Перша стадія термообробки відповідає температурі, при якій утворюються центри кристалізації. При правильному визначенні цієї температури тривалість цієї стадії може бути короткою і навпаки, якщо температура визначена невірно, то тривалість витримки зростає. На даний час немає надійного критерію для вибору оптимальної температури першої стадії термічної обробки, її знаходять експериментально.



t_0 — температура початку процесу термообробки; t_1 — температура максимальної швидкості утворення центрів кристалізації; t_2 — температура максимальної лінійної швидкості росту кристалів.

Рисунок 1.5 – Загальна схема режиму термічної обробки кристалізації скла

Друга стадія термообробки відповідає температурі, при якій швидкість росту кристалів є максимальною, а тривалість цієї стадії відповідає часу, необхідному для кристалізації скла за об'ємом. Температуру другої стадії можна визначити точніше методом диференціально-термічного аналізу (ДТА). Зокрема, порівняно просто визначається пік, який відповідає температурі максимального виділення тієї або іншої кристалічної фази. Що стосується тривалості витримки на другій стадії термічної обробки, то вона також визначається досить точно за зміною структури і властивостей ситалів.

Охолодження виробів з покриттям із ситалів на металевих сплавах необхідно проводити повільно, щоб запобігти виникненню напружень, які можуть привести до утворення тріщин в покриттях.

Ситали, хімічний склад яких подано в таблиці 1.2 відрізняються незвично високим тепловим розширенням. Температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) відомих матеріалів не перевищує $150 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Висококремнеземисті ситали можуть мати ТКЛР в межах (177–

316) · 10⁻⁷ °C⁻¹. Це дозволяє отримувати якісні спаї і наносити покриття на такі метали як мідь, срібло, алюміній та ін [32–34].

Таблиця 1.2

Склад, властивості, режим термообробки висококремнезистого скла та ситалів на їх основі [32,34]

Показники	Склад				
	1	2	3	4	5
Хімічний склад, мас %					
SiO ₂	87	92,5	85,5	89,5	86,0
Na ₂ O	11	7,5	14,5	8,5	–
K ₂ O	–	–	–	–	13,0
Al ₂ O ₃	2	–	–	2	–
F ⁻	3,6	–	–	3,6	3,0
Властивості скла					
температурний коефіцієнт лінійного розширення $\alpha \cdot 10^{-7}$, 1/°C	56	41	76	37	43
густина, кг/м ³	-	-	2340	2270	2280
Властивості ситалів					
температурний коефіцієнт лінійного розширення $\alpha \cdot 10^{-7}$, 1/°C	306	261	177	316	224
густина, кг/м ³	-	2319	2370	2340	2940
міцність на згин, МПа	73	-	70	124	103
Режими термообробки (перша стадія)					
температура, °C	720	720	720	720	720
витримка, год	2	3	2	2	2
Режими термообробки (друга стадія)					
температура, °C	840	900	900	890	900
витримка, год	5	10	8	1	8

Скло з великим вмістом оксиду свинцю мають високу густину і відносно низьку температуру розм'якшення. Ситали системи PbO–ZnO–B₂O₃–SiO₂ знайшли широке застосування, як засоби для спаювання і герметизації різних електровакуумних приладів, конденсаторів і ін. Їх особливість полягає в тому, що вони кристалізуються при порівняно низьких температурах (350–450 °C). Це

дозволяє використовувати їх для спаювання деталей електронно-променевих трубок кольорового телебачення, які не можна нагрівати в процесі спаювання вище 450 °С. Стекла кристалізуються тільки після витримки (30–60 хв), тому при температурі розм'якшення вони добре змочують деталі й встигають утворити щільний і міцний спай, який при подальшій термообробці перетворюється в кристалічний стан. Склад скла такої системи містить (мас. %): 75–82 PbO; 7–14 ZnO; 6,5–12 B₂O₃; 1,5–3 SiO₂ і 0–3 Al₂O₃. Замість оксидів PbO і ZnO може бути введено до 5% CdO і Fe₂O₃ — без підвищення температури розм'якшення скла. Збільшення міцності спаю та адгезії досягається введенням до 40% BaO, до 1% Li₂O або Na₂O. Іноді використовують невелику кількість інших оксидів. В якості каталізаторів кристалізації цього скла застосовують золото та срібло. У табл. 1.3 наведено хімічний склад скла зазначеного типу. Коефіцієнт розширення їх знаходиться в межах $(80 - 105) \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Якщо до складу скла цієї системи вводять більше 12% B₂O₃ та 3% SiO₂, то кристалізація відбувається повільно і неповно. У той же час, якщо кількість B₂O₃ менше 6,3%, а ZnO більше 14%, то скло кристалізується дуже швидко, не утворюючи якісного спаю. [32–34]

Існує багато склокристалічних матеріалів іншого складу, що містять свинець, запатентованих різними винахідниками. Склад змінюється залежно від ТКЛР деталей, що спаюються: чим нижче коефіцієнт лінійного розширення, тим вище температура розм'якшення і відповідно кристалізації скла. Так, наприклад, скло складу (мас. %): 16–18 PbO; 12–15 B₂O₃; 48–52 ZnO; 18–20 SiO₂ застосовують для спаювання з матеріалами, коефіцієнт розширення яких близько $50 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, температура розм'якшення скла 600–700 °С і кристалізується воно при 675–750 °С протягом 1 год. Скло складу (мас. %): 5 PbO; 17–19 B₂O₃; 59–61 ZnO; 14–16 TiO₂; 2–3 CuO використовують для спаїв деталей з $\alpha = (35-50) \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, температура його розм'якшення складає 600–700 °С, а кристалізації відповідно 675–750 °С.

Оксид свинцю застосовують також у складі деяких ситалів, що мають підвищені механічні властивості. Зокрема, скло складу (мас. %):

43–48 SiO₂; 22–27 Al₂O₃; 18–23 B₂O₃; 8–13 PbO і 2–6 фтору після кристалізації при 800 і 1200 °С утворює ситали з опором згину до 250 МПа, термостійкістю до 1230 °С і температурою розм'якшення вище 1400 °С.

Таблиця 1.3

Склад і температура розм'якшення стекол для отримання ситалів на основі оксиду свинцю [32,34]

Показники	Склад				
	1	2	3	4	5
Вміст, мас. %:					
PbO	77,5	75,5	76	75	75
ZnO	10	11	11	10	10
B ₂ O ₃	7,5	9	9	9	9
SiO ₂	2,5	2	2,5	2,5	2,5
Al ₂ O ₃	2,5	0,5	1	1	1
BaO	–	2	–	–	–
Na ₂ O	–	–	0,3	–	–
Li ₂ O	–	–	0,2	–	–
CdO	–	–	–	–	2,5
Fe ₂ O ₃	–	–	–	2,5	–
Температура розм'якшення, °С	372	370	370	382	379

Макміллан і Хадсон запатентували ситали в системі Li₂O-ZnO-PbO-SiO₂ на основі стекол, що містять (мас. %): 45–79 SiO₂; 5–30 PbO; 10–25 ZnO; 7–15 Li₂O; 0,5–6 P₂O₅ [33]. Як каталізатор, крім P₂O₅, застосовують WO₃ і MoO₃ в кількості 0,5–4 або у поєднанні з P₂O₅. Скло складу (мас. %): 59,2 SiO₂; 14 PbO; 13,1 ZnO; 9 Li₂O; 2 K₂O; 2,7 P₂O₅ розплавляли за 1300 °С. Після формування проводили термообробку за режимом: нагрівання зі швидкістю 5 °С/хв до 500 °С з витримкою 2 год, потім до 725 °С з витримкою 1 год. Отриманий ситал мав опір згину 210–245 МПа, $\alpha = 145 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, діелектричну проникність 5,8–5,9; $\text{tg } \delta = (8,5-5,3) \cdot 10^{-4}$ в області частот 10 кГц–1

ГГц. Інше скло цієї системи мало склад (мас. %): 47,8 SiO₂; 29,9 PbO; 11 ZnO; 7,3 Li₂O; 1,6 K₂O і 2,4 P₂O₅. Скло плавили при 1225 °С, термообробку проводили за 440 і 700 °С відповідно з витримкою 1 год. Отриманий ситал мав ТКЛР $\alpha = 127 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [33].

Одним із поширених різновидів склокристалічних матеріалів на основі оксиду свинцю та інших оксидів є ситалоцемент. Ситалоцементи (припайне скло, герметики і ін.) включають багато інших компонентів, кожен з яких визначає конкретні вимоги до технології спаювання. До них відносяться взаємовідповідність ТКЛР деталей, що спаюються і ситалу, характер змочуваності, сила зчеплення на границі розділу «підкладка–покриття», міцність, герметичність, хімічна стійкість спаю, його діелектричні властивості та ін.

Скло, що повільно кристалізуються при 700 °С і вище, використовуються для спаювання з матеріалами, в яких $\alpha = (30 - 50) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (молібден, вольфрам, циркон, електрофарфор та ін.), містять 60–70% ZnO, 19–25% В₂O₃ і 10–16% SiO₂.

Для спаювання з молібденом і вольфрамом Стукей запропонував скло кордієритового складу, як каталізатор кристалізації яких використовують Cr₂O₃ [29,30]. На відміну від оксиду TiO₂, оксид Cr₂O₃ дозволяє проводити спаювання вольфраму і молібдену в захисному (відновлювальному) газовому середовищі, яке непридатне для TiO₂, оскільки призводить до відновлення Ti⁴⁺ до Ti³⁺ [31]. Скло для спаювання, що містить як каталізатор фтор, складається з (мас. %) 64–69 SiO₂; 18–20 В₂O₃; 0,8–1,8 Al₂O₃; 0,4–0,8 Na₂O; 7–9,5 K₂O; 1–4 ВаО; 0,2–1,5 F і 0,5–2 КСl. Для спаювання конуса з екраном електронно-променевої трубки застосовують електропровідне скло, що кристалізується та містить (мас. %): 75–82 PbO; 7–14 ZnO; 6,5–12 В₂O₃; 1,5–3 Na₂O; 0,3 Al₂O₃; і 4,5–6 порошку срібла або 5–7 Ag₂O. [32,33]

Скло для ситалоцементів застосовують зазвичай у вигляді суспензій і паст на воді або органічних рідинах, що наносяться на місця спаїв пульверизацією, пензлем або зануренням.

В таблицях 1.4–1.6 приведені властивості та умови застосування склокристалічних припоїв, що виготовляються різними фірмами [35].

Таблиця 1.4

Властивості окремих типів склокристалічних припоїв фірми «Оуенс-Іллінойс», США [10,34]

Властивості	CV–97	CV–98	CV–101	CV–102	CV–135	CV–285	CV–432
Густина, кг/м	6300	7000	6480	6490	6050	4070	6550
Температура при в'язкості, °С: lg $\eta = 13,4$ lg $\eta = 7,6$	325 394	- -	309 372	- -	- -	486 579	- -
ТКЛР (0–300 °С), $K^{-1} \cdot 10^7$	83	75	94	108	87	51	117
Питомий опір, lg Ом·м: 250 °С 350 °С	5,8 4,4	6,3 4,7	5,6 4,4	4,8 3,5	6,5 4,9	11,8 9,2	4,6 3,0
Діелектрична стала (25 °С, 1 МГц)	23,8	20,6	18,5	24,8	21,5	8,4	27,3
Тангенс кута діелектричних втрат (25 °С, 1 МГц)	0,0130	-	0,0150	0,0180	-	0,0014	0,0006
Температура спаювання, °С	460	450	425	380	435	640	365

Склокристалічний припій CV–97 має приблизний склад 71% PbO, 16% ZnO, 10% B₂O₃, 2% SiO₂ і 1% SnO призначений для з'єднання берилієвої кераміки, сплавів Fe–Ni–Cr, Fe–Ni, платини, титану і проводів.

Спечений корунд, ковар, сплав Fe–Ni і молібден можна з'єднувати склокристалічними припоями CV–98 і CV–285; припій CV–285 після кристалізації витримує температуру до 850 °С [32–35].

Склокристалічні припої CV–101 і CV–135 можна застосовувати для з'єднання стеатитової і форстеритової кераміки, BeO, а також сплавів Fe–Ni–Cr і Fe–Ni. Для з'єднання електронних елементів використовують припої CV–102 і CV–432. Припій CV–432 має наступний хімічний склад, мас. %: 69

PbO, 16 ZnO, 10 B₂O₃, 2 PbF₂, 1 SnO і 1 SiO₂. Він придатний для з'єднання заліза і нержавіючої сталі [15,34].

Таблиця 1.5

Властивості та умови застосування склокристалічних припоїв фірми «Корнінг», США [35]

Властивості	Припій		
	7574	7575	7572
Фізико-механічні			
густина, кг/м ³	-	6300	6500
дилатометрична температура розм'якшення, °С	644	-	-
міцність на згин, МПа:			
20 °С	177	106	177
400 °С	-	84,5	216
500 °С	216	-	-
модуль пружності Юнга, МПа·10 ⁻⁴	16	13	12
модуль зсуву, МПа·10 ⁻⁴	-	4,7	4,6
коефіцієнт Пуасона	-	0,25	0,27
Теплові			
ТКЛР (25 – 300 °С), К ⁻¹ ·10 ⁷	40-50	85-92	85-100
Електричні			
питомий опір, Іg Ом·м:			
25 °С	11,7	6,6	6,55
350 °С	9,6	5,05	5,03
діелектрична стала (10 ⁵ ·Гц):			
25 °С	6,1	19,8	20,4
300 °С	6,35	21,8	22,2
тангенс кута діелектричних втрат (10 ⁵ ·Гц):			
25 °С	0,002	0,011	0,0094
300 °С	0,0017	0,014	0,0057
Хімічні			
хімічна стійкість, мас. %			
10%-ва H ₂ SO ₄ (20 °С, 4 год.)	-	0,1	0,1
10%-ва HF (20 °С, 4 год.)	-	0,3	0,3
HNO ₃ , NaOH, H ₂ O (100 °С)	-	Добра	Розчинний
повітропроникність (50 °С)	-	0,0	0,0
Умови застосування			
температура спаювання, °С	750–775	400–450	400–450
робоча температура шва, °С	700	425	425

Склокристалічний припій 7574 призначений для паяння вакуумно-щільних з'єднань, що працюють короткочасно при температурі 700 °С і довготривало — при температурі 650 °С. Припій застосовують для з'єднання скла, наприклад, коварових, молібденових, вольфрамових, а також металу і кераміки з близькими температурними коефіцієнтами лінійного розширення.

Припій 7575 призначений для з'єднання скла, металів і кераміки, в першу чергу технічного скла з ТКЛР близько $90 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, платини, електровиходів, сплавів Fe–Ni, форстеритової і стеатитової кераміки.

Важливою областю застосування припою 7572 є з'єднання деталей кінескопів кольорових телевізорів. Цей припій також придатний для більшості кальцієвих і свинцевого скла з ТКЛР $(95-100) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ і платини [35].

Таблиця 1.6

Склад і властивості склокристалічних матеріалів, призначених для безпосереднього з'єднання з металами [33, 35]

Показники	Значення показників для матеріалів			
	1	2	3	4
Хімічний склад, мас. %:				
SiO ₂	59,2	54,4	78,1	63,5
Li ₂ O	9,0	9,0	12,0	18,5
ZnO	27,1	24,4	5,5	—
K ₂ O	2,0	—	2,5	3,6
Na ₂ O	—	5,0	—	—
MgO	—	—	—	3,8
Al ₂ O ₃	—	—	—	7,7
B ₂ O ₃	—	5,0	—	—
P ₂ O ₅	2,7	2,4	1,9	2,9
Властивості та застосування				
ТКЛР (20–400 °С), $\text{K}^{-1} \cdot 10^7$	168	142	120	92
Температура деформації, °С	900	750	850	835
Матеріал для з'єднання	Мідь М4	Нержавіюча сталь, хромель-алюмель	Сталь вуглецева	Сплав Fe + 48% Ni

Декілька прикладів складу вихідного скла, властивості склокристалічних матеріалів призначених для нанесення і з'єднання металів наведені в таблиці 1.6. Ці матеріали доцільно застосовувати як ізоляційні покриття. Крім цього вони є вакуумно-щільними. Для забезпечення герметичності з'єднання із сталлю ситали повинні мати високий ТКЛР і не деформуватись до 650 °С.

Перспективною сферою застосування ситалів є використання їх в якості склокристалічних покриттів. З розвитком техніки підвищується попит на конструкційні матеріали, здатні працювати під навантаженням, в агресивних середовищах і при високих температурах. Однак навіть найкращі з відомих у даний час матеріалів, зокрема металеві сплави, володіючи необхідними механічними властивостями, потребують нанесення захисних покриттів. Такі покриття наносяться на поверхню деталей, що знаходяться в контакті з агресивними середовищами при підвищених температурах. Вимоги, що ставляться до захисних покриттів, можуть бути найрізноманітнішими залежно від терміну експлуатації, що коливається від декількох секунд до тисячі годин.

В даний час для захисту металів від корозії при підвищених температурах застосовують склоемалеві покриття. Недоліком цих покриттів є малий опір механічним і тепловим ударам. Жаростійкість кращих склоемалей не перевищує 800 – 900 °С, а при ударах або при різких перепадах температур вони руйнуються. У зв'язку з цим виникла задача створення захисних покриттів, що володіють порівняно зі склоемаллю більш високою механічною і термічною стійкістю. Як показали численні дослідження, такими властивостями володіють склокристалічні покриття або ситалоемалі [34,35].

Процес нанесення ситалоемалей складається з двох етапів. На першому етапі на поверхню деталі що покривається, звичайним способом наносять емаль спеціального складу, яку обпалюють для отримання скловидного покриття. На другому етапі проводять каталізовану кристалізацію покриття за допомогою одно- або двоступеневої термообробки. Температура вторинної термообробки повинна бути нижче температури відпалу емалі. Можливо також поєднання відпалу з процесом утворення ситалоемалей.

Склад ситалоемалей дещо відрізняється від відомих складів технічних ситалів, оскільки до них ставляться специфічні вимоги, а саме:

а) знижені в'язкість і поверхневий натяг скломаси в області температур відпалу для кращого розтікання емалі по підкладці;

б) відповідність температурних коефіцієнтів лінійного розширення покриття і матеріалу, що покривається.

У деяких випадках, наприклад при емалюванні м'якої маловуглецевої сталі, температура верхньої межі кристалізації емалі не повинна перевищувати 900 °С, тому що в протилежному випадку емаль буде кристалізуватися відразу при відпалі, що призведе до погіршення механічних і термічних властивостей покриття [35].

Різноманітність складу ситалоемалей викликано специфічністю пред'явлених до них вимог. В системі $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ з добавками 5–15% TiO_2 синтезовані склокристалічні емалі з коефіцієнтами розширення в межах $(48 - 70) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ з температурою кристалізації 500 – 600 °С і температурою служби 600 – 650 °С. Кислототривкі склоемалі отримані в системі $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ з добавкою як каталізатора двоокису титану. Температура відпалу емалей 900 °С. Кристалізацію проводять при 560 °С протягом 4 год. Одночасно з підвищенням хімічної стійкості по відношенню до кислот після кристалізації збільшується механічна міцність.

Жаростійке покриття з порівняно низькою температурою відпалу отримане в результаті кристалізації скла складу (мас. %): 73,7 SiO_2 ; 12,5 Li_2O ; 10 Al_2O_3 ; 4 K_2O ; 0,01 SnO_2 ; 0,1 Cu_2O та 5 MoO_3 (понад 100%) — як каталізатор. При термообробці цього скла в області температур 850 – 900 °С протягом 30 хв виділяється β -сподумен, що призводить до значного підвищення термостійкості (на 200 – 400 °С) і кислотостійкості покриття (кислотостійкість закристалізованого покриття в 2 рази вища, ніж у спеціальної кислотостійкої емалі). [33–35]

В системі $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-(Li}_2\text{O+Na}_2\text{O)}$ з каталізаторами фтором і TiO_2 синтезовані ситалоемалі з температурою відпалу 800 – 840 °С, температурою

кристалізації 630 – 650 °С. У вигляді кристалічних фаз виділяються LiF, CaF₂, NaF [35, 36]

Ситалові покриття на відміну від звичайних емалей крім підвищеної жаростійкості володіють більшою термостійкістю (до 600 °С), твердістю і зносостійкістю. Як приклад можна навести властивості склокристалічного покриття Ньюкеріт (Nucerite), застосовуваного для покриття сталі [34]:

максимальна температура служби, °С.....	840
твердість (за шкалою Мооса)	6–7
швидкість зношування за 15 хв, мг/см ²	0,25
об'ємний електричний опір, Ом·м.....	2·10 ⁹

Ситалоемалі можна застосовувати як покриття деталей дизелів і газотурбінних установок, електронагрівальних елементів, деталей атомних реакторів тощо. Широка область застосування відкривається перед склокристалічними покриттями в ракетній і авіаційній техніці, тобто всюди, де висока температура служби поєднується з агресивністю навколишнього середовища [32,33].

1.3 Склокристалічні матеріали на основі легкоплавкої оксидної системи PbO–ZnO–B₂O₃

Під легкоплавким зазвичай розуміють скломатеріали температура яких нижча за температуру розм'якшення силікатного скла, тобто не перевищує 600 °С. Легкоплавке скло знайшло застосування в якості припою в вакуумній техніці і електроніці як складова частина легкоплавких емалей і як захисне покриття для терморезисторів, транзисторів і мініатюрних контурів в мікроелектроніці. Відомо, що захист від вологи радіоелектронної техніки є досить важливою науково-технічною задачею. Порівняно з органічними діелектриками, які застосовуються для безкорпусної герметизації напівпровідникових приладів, неорганічне скло володіє значною перевагою у плані вологонепроникності і міцності. Крім того, неорганічне скло здатне витримувати дію більш високих температур у порівнянні з органічними

діелектриками; коефіцієнт лінійного термічного розширення скла менший за коефіцієнт розширення органічних лаків і смол, що збільшує надійність захисту напівпровідникового приладу в умовах різких перепадів температури. [36–38]

Усі легкоплавкі скломатеріали можна розділити на оксидні, безоксидні і комбіновані. До оксидних відносяться скломатеріали на основі оксидів: свинцю; бору; фосфору; вісмуту, талію, ванадію, телуру, германію, цинку; скло з вмістом оксиду стибію і арсену, молібдену; з вмістом аніонної групи CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} . Скло на основі оксидів свинцю, бору, фосфору та вісмуту застосовуються для легкоплавких емалей по алюмінію, магнію і склу; для спаювання і герметизації різних матеріалів, а також в якості захисних матеріалів проти радіації [39–41].

Отримання покриттів на основі таких скломатеріалів дозволить використовувати вироби в агресивних середовищах при одночасній дії зовнішніх напружень. Усе це повинно сприяти підвищенню надійності і довговічності експлуатації приладів, в яких легкоплавке скло застосовується в якості ізоляційного матеріалу [42].

Введення оксиду свинцю до складу скла збільшує кількість промислових рецептів. Оксид свинцю може входити до складу скла в дуже великих кількостях. Можливе отримання скла, яке містить в собі 90% PbO . Сильна флюсуєча дія оксиду свинцю робить його незамінним при отриманні легкоплавких складових, які застосовуються для отримання емалей та глазурей. Іон свинцю має 18- електронну зовнішню оболонку, причому 2 зовнішніх електрони в Pb^{2+} в крайній мірі частково є причиною високої поляризації йонів свинцю. Тому у PbO виникають додаткові диполі, і звязки Pb-O отримують ковалентний характер, що полегшує процес склоутворення. [43, 44]

Припускається, що у склі з високим вмістом PbO (більше 50 мол. %) свинець може вбудовуватись в кремній–оксидну структуру, а нижче 50 мол. % — Pb виступає тільки в якості іона-модифікатора. Це підтверджується вимірюваннями електропровідності скла в системі $\text{PbO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. При

великому вмісті оксиду свинцю опір скла нижчий, тому, що свинець як склоутворювач, вбудовуючись у кремній–оксидну структуру, полегшує провідність струму іонами натрію. При низькому вмісті оксиду свинцю скло володіє більш високим електроопором через наявність іонів–модифікаторів свинцю у порожнинах кремній–оксидної структури, що ускладнює рух основних носіїв струму — іонів натрію. Скло з великим вмістом оксиду свинцю зазвичай володіє інтенсивно жовтим кольором з окислювальними властивостями при взаємодії з кислотами. Ці явища пояснюються вмістом високо валентного свинцю Pb^{4+} в багатосвинцевому склі. Вміст PbO_2 в склі, полегшує утворення структурних груп PbO_4 , які приймають участь в утворенні структури багатосвинцевого скла. [45–48]

Скло, що містить оксид свинцю дуже агресивне, тому його зварювання слід виконувати в корундієвих або високоглиноземових тиглях. Існують дані про те, що скло, яке складається з 90 % PbO і 10 % B_2O_3 роз’їдає навіть платину [49].

Усі легкоплавкі припої мають температуру розм’якшення в межах 400 – 500 °С, а температура спаювання не перевищує 600 °С; коефіцієнт лінійного термічного розширення такого скла лежить в інтервалі $75 \cdot 10^{-7} - 105 \cdot 10^{-7}$ 1/град [50].

Вплив B_2O_3 на склоутворення визначається двома факторами. З однієї сторони, трикутники BO_3 не є симетричними і не дивлячись на порівняно слабку структуру склоподібної B_2O_3 , перестановка груп BO_3 вимагає великої енергії активації. З іншої сторони трикутники BO_3 присутні у структурі скла, межують з тетраедрами SiO_4 . Перегрупування відбувається повільно, через те, що для цього потрібний розрив головних зв’язків. Оксид бору виступає в склі як плавник. Це пояснюється тим, що групи BO_3 складаються з трикутників з іоном B^{3+} в центрі, не здатних надавати структурі скла таку ж міцність, як групи SiO_4 , зв’язки яких поширюються в трьох напрямках, а не в двох. Тому в високотемпературній області B_2O_3 , який має низьку температуру плавлення,

надає склу легкоплавкості за рахунок того що він послаблює його структуру [51, 52].

Вивчалась температура склоутворення і текучості простого бор-свинцевого скла і було встановлено, що температура склоутворення збільшується і, досягнувши максимального значення, починає зменшуватись. Максимум кривої відповідає значенню $B_2O_3/PbO = 2,33$. Це пояснюється тим, що структурна сітка створена з трикутників BO_3 і BO_4 [53]. Додавання PbO зміцнює структурну сітку скла, так як і перехід BO_4 в BO_3 , що приводить до підвищення температури склоутворення. Іон свинцю Pb^{2+} з'єднує два атоми кисню з незаповненими валентностями, які присутні в хаотичній сітці борного скла, утворюючи тріщини. При подальшому збільшенні вмісту оксиду свинцю утворюються вільні іони свинцю, які не приймають участь в утворенні структурної сітки, які послаблюють зв'язок між структурними елементами скла, і при відношенні $B_2O_3/PbO < 2,33$ температура склоутворення знижується [54].

Результати комплексу досліджень борного скла показують, що в них утворюються бінарні і більш складні бориди і інші з'єднання, а також присутня невелика кількість B_2O_3 [55].

Чистий B_2O_3 утворює достатньо легкоплавке скло, але через слабку хімічну стійкість (скло розчиняється на повітрі) таке скло не має практичного застосування. Зазвичай скло містить до 10–15 мас.% оксиду бору, так як в цьому випадку B_2O_3 збільшує хімічну стійкість, підвищує твердість і міцність скла [56]. У зв'язку з цим легкоплавкі скла з оксидом бору утворюються тільки при високому вмісті в них оксидів важких металів (PbO , Bi_2O_3 і інших).

При вивченні скло утворення в системах $B_2O_3-PbO-MeO$ (Me — метал), де MeO , BeO , MgO , CaO , ZnO , SrO , CdO , BaO , і Mn_2O_3 показано, що з ростом значень $(PbO+MeO)/B_2O_3$ і в О/В в даному борному склі, в особливості при збільшенні кисню за рахунок PbO , схильність до кристалізації розчину знижується [57–60].

Оксид цинку може в великих кількостях входити в склад скла і при тому утворювати досить легкоплавкі структури (температура розм'якшення 500-600

°C). Так, у склі системи $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ збільшує вміст оксиду цинку від 0 до 17,5 мас. % що призводить до зниження температури розм'якшення від 440 до 402 °C. В потрійній системі $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ область найбільш стійкого скла у співвідношенні до води знаходиться в межах (мас. %) PbO 75–55; ZnO 20–10; B_2O_3 5–15 [61–64]. Вміст оксиду цинку в межах області склоутворення не перебільшує 25 мас. %, однак в цій системі отримане прозоре скло з вмістом ZnO до 60 мас. % при варінні в корундових тиглях. Температура варіння складає 900–1200 °C в залежності від складу [45, 65].

1.4 Постановка задачі досліджень

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.

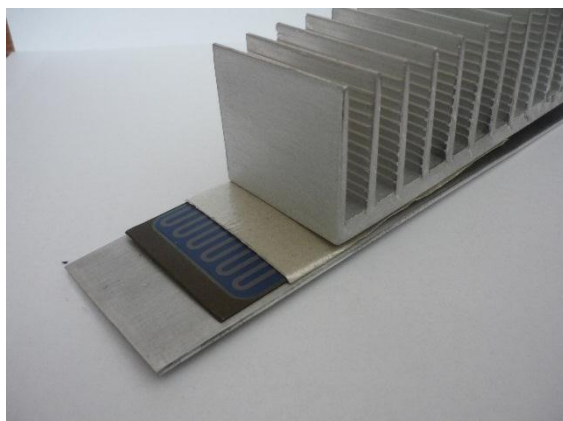
На даний час товстоплівкові нагрівні елементи (Film Heating Element) ефективно замінюють існуючу елементну базу електро-нагрівних приладів з протяжними функціональними елементами. Завдяки почерговому розташуванню відносно тонких функціональних шарів на металевій підкладці забезпечується рівномірний розподіл 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 сталевій 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 застосувати за умов одиничного або дрібносерійного виробництва.

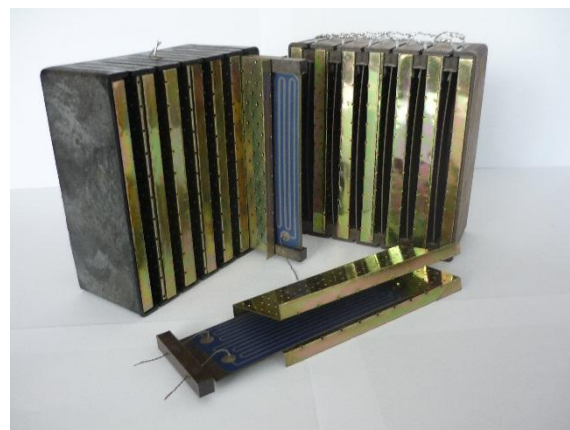
При виробництві електричних калориферів для рухомого складу Укрзалізниці успішно використовують ПНЕ. В таких приладах використовують тришарові товстоплівкові ПНЕ. Функціональні шари таких нагрівачів традиційно формуються шляхом пошарового нанесення на підкладку із нержавних сталей ферито-мартенситного або мартенситного класів скловмісних паст фірми Du Pont та їх спікання у конвеєрних печах. А далі методом трафаретного друку наноситься резистивна спіраль з струмовідводами. Проте вітчизняні виробники стикнулися з рядом невирішених проблем. З одного боку, при багаторазовому спіканні під кожним наступним шаром залишаються приховані порожнини, що стають причиною виникнення пробою ізоляційного шару або розтріскування резистивної доріжки та виходу з ладу готового виробу. З іншого боку, склоподібні пасти для виготовлення функціональних шарів ПНЕ одержують з Німеччини. Окрім їх високої вартості, що пов'язана з використанням дорогоцінних металів при їх виробництві, існують проблеми з розмитненням, що часто запобігають вчасному одержанню необхідних матеріалів. Слід зазначити, що аналогічного складу пасти розроблені та використовуються в Україні, наприклад НДІ засобів аналітичної техніки та ТОВ «Квірін» (м. Київ) при виготовленні конфорок КЭ-0,12.

Конструктивно ПНЕ механічно сполучають з радіатором, виготовленим з алюмомагнієвого сплаву марки АМг2, та, залежно від конструкції, збирають блоками (рис. 1.4, а, б). І на даному етапі виникає наступна проблема, що знижує експлуатаційну надійність ПНЕ та термін їх придатності. Під час виготовлення нагрівача відбувається деформація виробу, його поверхня відстає від радіатора (розсіювача тепла), що зменшує ефективність теплопередачі. Деформування ПНЕ спричиняє виникнення в ізоляційному шарі тріщин і

відшарувань. В результаті на підприємство надходять скарги для заміни ПНЕ на встановлених приладах.



а



б

Рисунок 1.4 – Конструкція калорифера для рухомого транспорту Укрзалізниці: а – схема кріплення нагрівного елемента до радіатора (розсіювача тепла); б – окремі елементи ПНЕ

Досвід, одержаний при формуванні шарів різного функціонального призначення, показує, що технічні завдання з формування ПНЕ нового покоління можна вирішити методами інженерії поверхні. Цьому передував етап вибору доступних, економічно виправданих матеріалів для створення функціональних шарів ПНЕ та розробку технологічних підходів щодо їх формування.

З метою збільшення ККД нагрівачів за рахунок підвищення теплопередачі в якості матеріалів підкладки досліджено ряд конструкційних матеріалів, що відрізнялися як за хімічним складом, так і за теплофізичними властивостями та станом поверхні. Зокрема, до їх переліку включено сплави на основі алюмінію, з огляду на можливість створення ПНЕ безпосередньо на алюмомагнієвому радіаторі (розсіювачі тепла). Отже, у якості підкладок для ПНЕ ми досліджували сталі 12Х18Н10Т, 40Х13, алюмінієві сплави АМг2, Д16 та мідь М4. Після ґрунтовного аналізу можливих матеріалів для діелектричного шару, які забезпечували би діелектричні властивості ПНЕ та відповідали

технологічним, економічним та екологічним вимогам, зупинилися на оксидах та нітридах Mg, Ti, Al.

З огляду на низку параметрів, за інструмент для формування якісних діелектричних шарів з вище означених матеріалів та як альтернатива створення нагрівних елементів на основі дорогоцінних склоподібних паст доцільно використовувати склокристалічні матеріали зокрема, ті які володітимуть наближеними тепловими та електрофізичними властивостями до матеріалу підкладок. Серед усіх діелектричних матеріалів найбільшу увагу привертають склокристалічні матеріали на основі легкоплавких оксидних систем, а саме склокерамічна система $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ [39], яка після термічної обробки володіє наближеними теплофізичними властивостями до матеріалу підкладок із нержавіючих сталей.

Тому 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.

Для вирішення поставленої задачі, потрібно:

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.

1.5 Висновки до розділу 1

В результаті аналізу літературних джерел, присвячених проблематиці розробки та конструювання ПНЕ, можна зробити наступні висновки:

1. Враховуючи сучасний стан науково-технічної та матеріальної бази виникає необхідність розробки та впровадження нових матеріалів та технології виготовлення функціональних шарів ПНЕ для оптимізації їх властивостей, підвищення їх експлуатаційної надійності, спрощення та зниження вартості технології виготовлення.
2. Показана доцільність використання матеріалів на основі склокристалічних оксидних систем для синтезу діелектричного шару ПНЕ, які володіють високими ізоляційними характеристиками і не містять в своєму складі дорогоцінних металів.
3. Можна очікувати, що вибір легкоплавкої склокристалічної системи і $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ після її легування та оптимізації технологічних режимів синтезування дозволить отримати оптимальний комплекс експлуатаційних властивостей діелектричних шарів ПНЕ. Це в свою чергу, дозволить доповнити сучасну елементну базу нагрівних приладів, що використовують на рухомому транспорті Укрзалізниці та ін.
4. 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.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Методика синтезу функціональних шарів на основі склокристалічної системи PbO-B₂O₃-ZnO

Аналіз літературних джерел та результати попередніх досліджень [11–32] показали, що серед існуючих методів формування діелектричних та резистивних шарів на ПНЕ найпродуктивнішим є метод товстих плівок із шлікерним нанесенням покриття.

З огляду на високу теплопровідність, високі ізоляційні характеристики, хімічну і термічну стабільність в якості матеріалу для ізоляційного покриття використали склокристалічну систему PbO–B₂O₃–ZnO. Для збільшення адгезійної міцності та покращення електрофізичних властивостей, склокристалічну систему додатково легували оксидами Al, Si та Ba.

Для підвищення ефективності використання нагрівних елементів в результаті оптимізації теплових властивостей матеріалу підкладок проаналізовані сплави АМг2, Д16, мідь марки М4 та сталі 12Х18Н10Т і 40Х13. Геометричні розміри підкладок становили 50×2×50 см². Досліджували вплив зміни шорсткості поверхні підкладок (від $Rz = 5$ мкм до $Rz = 1$ мкм) для оптимізації властивостей, а відповідно і якості сформованого покриття.

Функціональні покриття формували на сталі марки 40Х13, яка у відпаленому стані не має фазових перетворень при циклічному нагріванні-охолодженні в інтервалі температур 25 – 450 °С. Температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) сталі 40Х13 становить $10,7 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ та є близьким за значенням до ТКЛР ($95 \pm 8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) склокристалічних матеріалів на основі системи PbO–B₂O₃–ZnO. Це усуватиме можливість відшарування покриття від підкладки [50].

Для синтезу покриттів на основі склокристалічної системи PbO–ZnO–B₂O₃ використовували суміш порошків, склад яких наведено в таблиці 2.1. Одержану суміш засипали в алундовий тигель та розплавляли за температури

1180 °С. Після витримки при цій температурі протягом 60 хвилин розплав швидко охолоджували для формування аморфної структури та запобігання кристалізації. Висушений гранулят подрібнювали та просіювали для отримання фракцій порошку з розміром гранул не більше ніж 56 мкм.

Таблиця 2.1

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

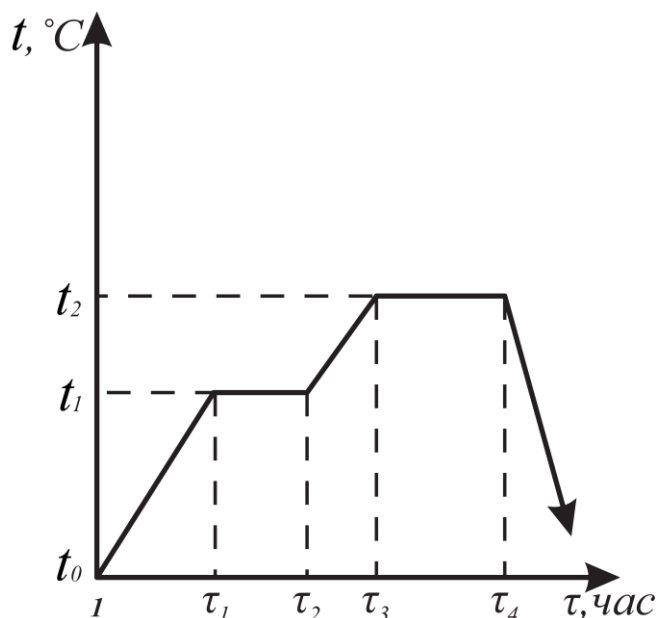
Для якісного нанесення покриттів на підкладки із отриманої суміші порошків потрібно виготовити діелектричну пасту. Для цього до порошків потрібно додати розчинники, які обволікаючи частинки, виводитимуть залишки повітря із об'єму порошків. Для отримання покриття на основі легкоплавкої склокераміки із мінімальною пористістю, в якості розчинників доцільно використовувати органічні речовини, які б повністю виводились на стадії термічної обробки матеріалу. В якості розчинників доцільно використовувати амілацетати, бутилацетати та етилацетати.

Тому для виготовлення діелектричної пасти (шлікеру) до суміші порошків додавали 25 – 35 % бутилацетату та 2 – 3 % нітроцелюлозного лаку. Суспензію перемішували у впродовж 2 – 3 годин у міксері до утворення відповідних зв'язків між частинками порошку. Для запобігання вивітрювання бутилацетату перемішування проводили у герметичній посудині. Отриману суспензію поміщали в ультразвукову ванну для дегазації, а потім наносили пульверизатором на попередньо підготовану поверхню зразків із сталі 40Х13 та висушували за температури 70 °С [66].

Для синтезу покриття використовували підкладки зі сталі 40X13 з різними показниками шорсткості після автоматичного шліфування (далі маркування S1), електролітичного травлення (маркування S2) та ручного шліфування (маркування S3) [71].

Для склокристалічної системи PbO–B₂O₃–ZnO використовували стандартну термічну обробку, яка полягає у витримці за температур початку кристалізації. Для зменшення тривалості витримки проводили збільшення температури нагрівання. Однак, такий режим термічної обробки не забезпечує отримання якісного гомогенного покриття, поверхня якого не потребуватиме фінішної механічної обробки.

Для покращення гомогенності кристалічної структури покриття нами оптимізовано режими термічної обробки, яка полягає у двохступеновому відпалі за температури розтікання скломатеріалу (t_1) під час якого відбувається утворення зародків кристалізації та температури лінійного росту кристалів (t_2) (Рис. 2.1).



t_0 — температура початку процесу термообробки; t_1 — температура, що відповідає максимальному росту центрів кристалізації (розтікання); t_2 — температура, за якої спостерігається максимальна лінійна швидкість росту кристалів (кристалізація).

Рисунок 2.1 – Схема режиму термічної обробки покриттів

Температури t_1 , t_2 та тривалість витримки за цих температур встановлювали експериментально з використанням методики високотемпературної оптичної мікроскопії та диференціального термічного аналізу фракцій вихідного порошку. В таблиці 2.2 наведені значення температури склоутворення (t_1) та кристалізації (t_2) для усіх марок склокристалічних матеріалів системи $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$. Як правило швидкість нагрівання складає 4 – 5 °C/хв, а в окремих випадках 10 °C/хв, що встановлюється експериментально. Охолодження проводили зі швидкістю 10 – 15 °C/хв.

Відомий спосіб термічної обробки склокристалічних покриттів полягає у їх відпалі в закритих муфельних електропечах типу СНОЛ 1,6–2,5 або МП–2УМ з діапазоном автоматичного регулювання електронагрівача в інтервалі 2600 ± 200 Вт [67]. Такий вид термічної обробки не дає можливості отримати якісне гомогенне склокристалічне покриття через великий розкид температур в робочій камері печі.

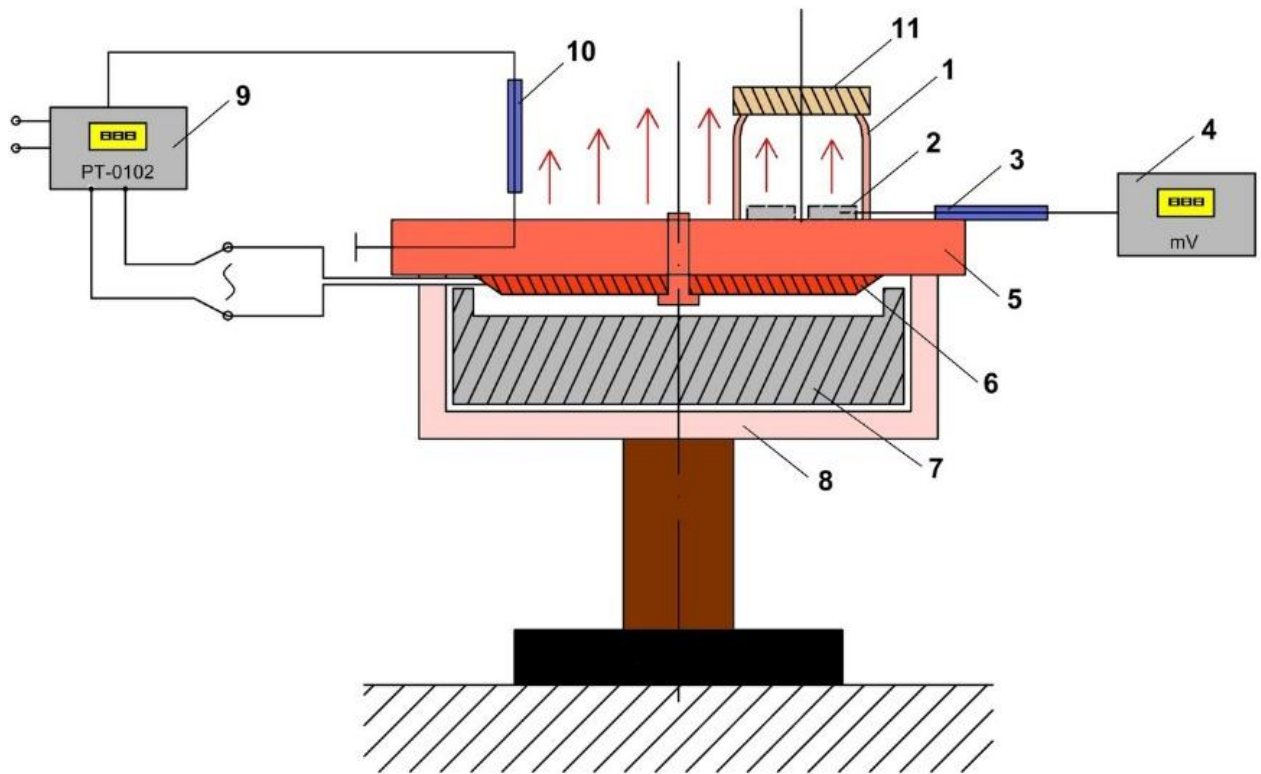
Таблиця 2.2

Режими термічної обробки покриттів на основі склокристалічної системи $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$

Маркування	Режим термічної обробки			
	Температура склоутворення t_1 , °C	Витримка за температури склоутворення $\tau_2 - \tau_1$, хв.	Температура кристалізації t_2 , °C	Витримка за температури кристалізації $\tau_2 - \tau_1$, хв.
СЦ 100–1	380	45	450	60
СЦ 90–1	380	45	440	60
СЦ 88	390	20	460	45
СЦ 90	400	30	480	45

Для проведення термічної обробки склокристалічних покриттів, попередньо нанесених шлікерним методом, нами розроблено установку (рис.

2.2), яка проводить нагрівання підкладок контактним способом. При цьому розкид температур в робочому просторі печі, зменшується до мінімуму та становить $\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$.



1 – герметична камера; 2 – підкладка; 3 – термопару типу ТПР (В); 4 – мікровольтметр; 5 – поверхня нагрівника; 6 – плоский нагрівний елемент; 7 – керамічна підкладка; 8 – металевий корпус; 9 – терморегулятор РТ-0102; 10 – термопара типу ТХА (К); 11 – вічко камери

Рисунок 2.2 – Схема установки для термічної обробки склокристалічних покриттів

Підкладки **2** із нанесеним шлікерним покриттям поміщались у герметичну камеру **1**, яка розташована на поверхні, що нагрівається **5**. Нагрівання поверхні здійснюється за допомогою плоского ніхромового нагрівного елемента **6**, який механічно приєднаний до поверхні, що нагрівається. Товщина цієї поверхні становить 10 мм, що дозволяє рівномірно передавати температуру від нагрівача до досліджуваних зразків. Для уточнення

вимірів температури у певний момент часу в один із зразків вмонтовано термопару типу ТПР (В) **3**, яка з'єднана із універсальним вольтметром **4** В7–21А. Система «нагрівач–поверхня, що нагрівається» вмонтовані у металевий корпус **8**. Керамічна підкладка **7** розташована під нагрівачем для зменшення розсіювання температури під час термічної обробки. Регулювання температури проводили за допомогою запрограмованого терморегулятора **9** (РТ–0102), який фіксує показники температури поверхні, що нагрівається, через термопару **10** типу ТХА (К), яка з'єднана з поверхнею, що нагрівається, на глибині 5 мм. За процесами склоутворення та кристалізації покриттів під час нагрівання спостерігали через прозоре вічко із кварцевого скла **11**, яке закріплене до герметичної камери. У момент часу, коли відбувається помутніння покриття, фіксується температура склоутворення (розтікання) із точністю вимірювань ± 3 °С.

2.2 Методи дослідження структури та властивостей сформованих функціональних покриттів

2.2.1 Методи дослідження структури

Для вивчення структури сформованих покриттів проводили металографічний аналіз торцевих мікрошліфів за стандартною методикою на мікроскопі МИМ–8М та сканувальних електронних мікроскопах РЕМ 106 И та EVO-40XVP (Carl Zeiss, Німеччина).

Локальний мікрорентгеноспектральний аналіз проводили на сканувальному електронному мікроскопі EVO–40XVP з енергодисперсійним спектрометром OXFORD INCA Energy 350. Роздільна здатність установки до 3 нм за прискорювальної напруги 0,3–30 кВ. Роздільна здатність мікроаналізатора: 65 еВ за К α лінією вуглецю; 70 еВ – за К α лінією фтору; 133 еВ – К α лінією марганцю. Топографію поверхні досліджували з допомогою інтерференційного профілометра «Micron-gamma». Одержані зображення аналізували з використанням програми ImageJ. Фазовий склад покриттів

досліджували з використанням рентгеноструктурного аналізу та методу рентгенофазової фотоелектронної спектроскопії.

Кількісний металографічний аналіз морфології мікроструктури керамічних композитів проводили з використанням програмного забезпечення «SIAMS-3000», що дозволило визначити об'ємну концентрацію кожної з досліджуваних фаз, лінійних розмірів структурних складових, агрегатів, дефектів і фрактальної розмірності досліджуваної фази. Обумовлені кількісні характеристики зображення наведені в таблиця 2.3. Оцінка рівномірності розподілу фази проводилися на підставі результатів зйомки об'єкта при одному збільшенні в різних місцях зразка і при різному збільшенні в одному місці. Розраховані значення об'ємної концентрації досліджуваної фази порівнювалися з макроскопічними значенням її концентрації з даних інших експериментів або протоколів технологічних операцій. Оцінку середнього розміру частинок можна проводити як за значенням для середньої хорди, так і по середньому діаметру Фере. Як правило, середня хорда частки менше середнього діаметра Фере; для частинок неправильної форми середній діаметр Фере дає велику похибку у визначенні розміру, ніж значення середньої ефективної хорди. Розмір металопоподібних включень ми визначали по середньому діаметру Фере, розміри структурних фрагментів домішкових фаз і фази матриці - за середнім значенням ефективної хорди.

Експериментальні дифрактограми отримані на дифрактометрі PANalytical Empyrean (Нідерланди) з використанням двохкоординатного детектора Pixel3D без монохроматора з Ni-фільтром на пучку. Зйомку проводили з використанням Cu(K α) ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) випромінювання в геометрії Брега-Брентано. Кут сканування становив 2θ , інтервал кутів $10.00 \leq 2\theta \leq 90.00^\circ$ з кроком $0,013^\circ$ і часом реєстрації 200 сек./крок. Робочі режими: $U = 40 \text{ кВ}$, $I = 40 \text{ мА}$.

Фотоелектронні спектри були отримані на рентгенівському фотоелектронному спектрометрі K-Alpha фірми Thermo Scientific (США). Для збудження фотоемісії використовували монохроматическое AlK α -

випромінювання (енергія кванта $h\nu = 1486,7$ еВ). Оглядові спектри, що дозволяють визначити всі присутні в зразках елементи, були отримані в діапазоні енергій зв'язку від 0 до 1300 еВ.

Таблиця 2.3

Розрахункові формули мікроструктурних параметрів

Параметр	Фізичний зміст параметра	Розрахункова формула
V_v	Об'ємна частка частинок, що визначається як відношення загальної площі частинок фази S_p до площі вікна вимірювань S_0	$V_v = \frac{S_p}{S_0}$
N_v	Питома кількість частинок, що розраховувалась як відношення числа частинок N_k до площі вікна вимірювань S_0	$N_v = \frac{N}{S_p}$
L_l	Середня ефективна хорда часток	$L_l = \frac{4 * V_v}{S_v}$
S_v	Питома поверхня частинок, розрахована як відношення загального периметра всіх частинок P_p до загальної площі всіх частинок S_p	$S_v = \frac{P_p}{S_p}$
L	Середня ефективна відстань між частинками	$L = \frac{4 * (1 - V_v)}{S_v}$
D_f	Діаметр Фере, що розраховується як середнє значення діаметрів проєкцій частинок по 20 напрямках (від 0° до 171° з кроком 9°)	
F_c	Фактор округлості форми частинок, що визначається як відношення подвоєного кореня квадратного з площі частки S до її периметру P	$F_c = \frac{2 * \sqrt{\pi S}}{P}$
F_l	Фактор видовження частинок, що визначається з відношення діаметра Фере в напрямку, перпендикулярному до напрямку максимального діаметра Фере, до максимального діаметру Фере	$F_l = \frac{D_{fl}}{D_{fmax}}$
F_g	Фактор розрізаності контуру частинок, що визначається як відношення периметра, розрахованого по діаметру Фере до периметру частинки	$F_g = \frac{\pi D_f}{P}$
F_k	Фактор компактності частинок, який визначається як відношення дослідженої площі частки S до розрахункової площі, визначеної з середнього діаметра Фере	$F_k = \frac{4S}{\pi D_f^2}$

Кристалічну структуру фаз у вибраних зразках уточнювали методом Рітвельда за допомогою програм PowderCell [68,69] або FullProf.2k (version 5.20) [70,71].

2.2.2 Визначення адгезійної міцності покриттів

Для дослідження кількісних показників адгезійної міцності використовували метод прямого відриву (рис. 2.3, а) та метод зсуву (рис. 2.3, б) відносно підкладки. Для цього було виготовлено спеціальні зразки підкладок, які склеювали шаром ситалу марки СЦ 90–1. Синтез ізоляційного шару здійснювали за двома режимами термічної обробки: двох ступеневий відпал за температур 380 та 480 °С з витримкою за цих температур протягом 45 хв (ТО 1); двох ступеневий відпал за температур 400 та 440 °С з витримкою за цих температур протягом 45 хв (ТО 2). Випробування на розрив проводили на універсальній машині UIT STM 010.

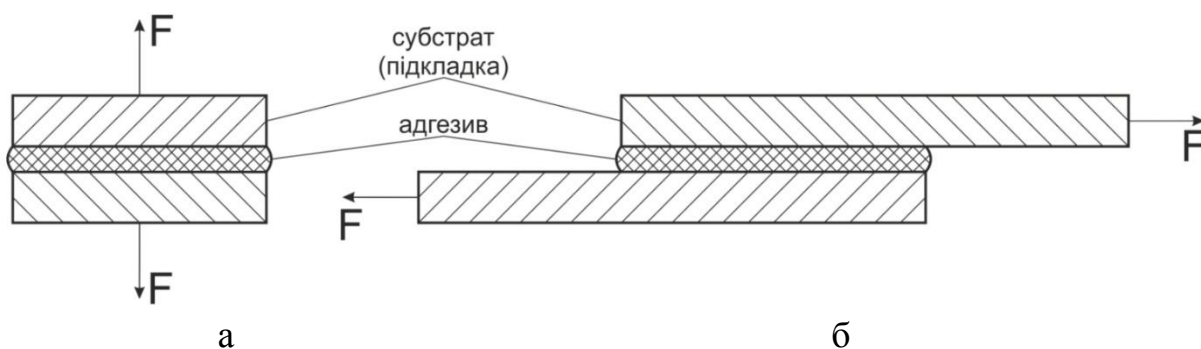


Рисунок 2.3 – Схематичне зображення методу прямого відриву: а – сила, направлена перпендикулярно до площі контакту; б – сила направлена тангенціально до площі контакту

Для визначення міцності зчеплення покриттів методом склерометрії використали прилад «Мікрон-гамма» (рис. 2.4) [72]. Він призначений для дослідження фізико-механічних властивостей поверхневих шарів методами безперервного втискування індентора, сканування топографії поверхні та металографії, Основні технічні характеристики приладу наведені у табл. 2.4.

Таблиця 2.4

Технічні характеристики приладу «Мікрон-гамма»

Максимальне навантаження, <i>г</i>	500
Дискретність навантаження:	
в діапазоні «150», <i>г</i>	0,001
в діапазоні «500», <i>г</i>	0,01
Діапазон переміщень, <i>мкм</i>	0,01–200
Швидкість навантаження індентора, <i>г/сек</i>	0,01–100
Кількість значень, що реєструються:	
режим втискання	2000
режим сканування	–
Діапазон переміщення столика, <i>мм</i>	25×25
Похибка позиціювання столика, <i>мкм</i>	10
Максимальне збільшення мікроскопа	×400

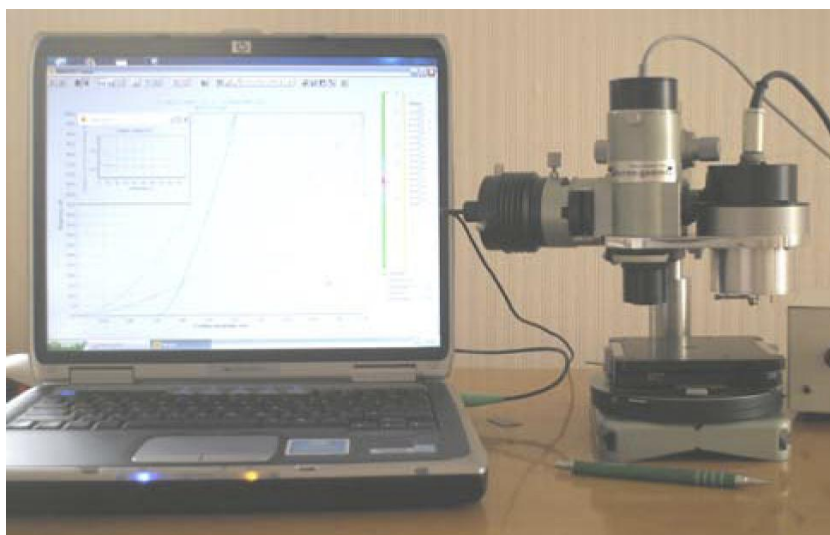


Рисунок 2.4 – Зовнішній вигляд приладу «Мікрон-гамма»

Адгезію визначали склерометрією (методом сканування індентора), що базувався на безперервній реєстрації опору руху індентора за поверхнею з заданим навантаженням. Довжина сканованої поверхні становила 683 *мкм*. При

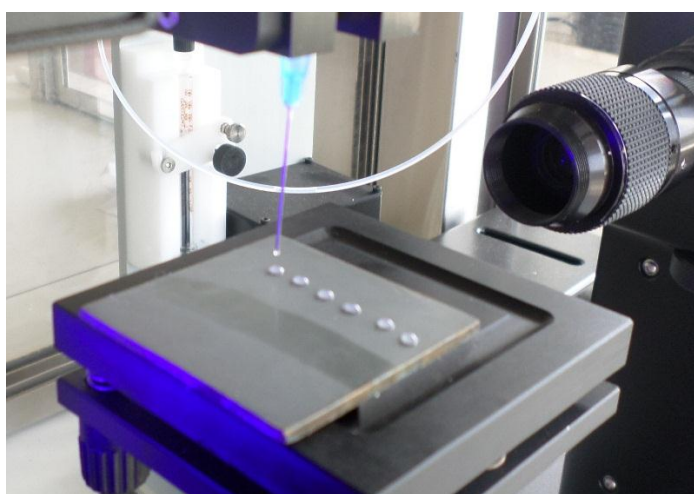
цьому навантаження на індентор плавно збільшували від 0 до 150 г зі швидкістю 10 г/с, після чого навантаження плавно зменшували від 150 до 0 г. Тангенціальна сила (сила опору дряпанню), що реєструвалась в ході вимірювань, свідчила про величину адгезії [72].

Коефіцієнт адгезії HSC розраховували за відношенням площі подряпини S_n до площі відколювань навколо неї S_b :

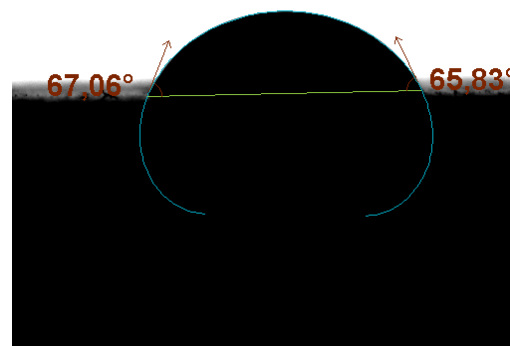
$$HSC = \frac{S_n}{S_n + S_b} \quad (2.1)$$

2.2.3 Визначення енергетичних характеристик поверхні покриттів та підкладок

Визначення та розрахунок вільної поверхневої енергії проводили з використанням методики визначення кутів змочування між досліджуваним зразком та краплею рідини, яку наносили на його поверхню. Кут змочування визначали за допомогою оптичного тензометра KSV Attension Theta (Biolin Scientific, Фінляндія). Частина цього пристрою показана на Рис 2.5, а. Кут змочування визначали щонайменше для 10 крапель кожної рідини. На Рис. 2.5, б загальний вигляд краплі, яка осіла на досліджуваній поверхні, разом із значеннями кута змочування по обидва боки від неї [73].



а



б

Рисунок 2.5 – Загальний вигляд робочого стола оптичного тензометра KSV Attension Theta (а) та краплі разом з розрахованими кутами змочування (б)

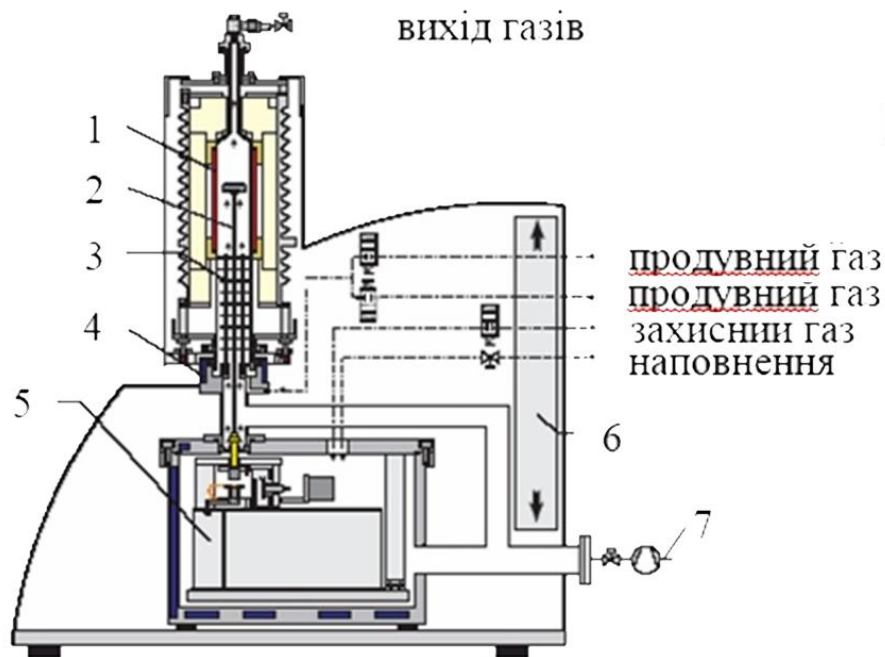
Розрахунки значень вільної поверхневої енергії проводили за двома методами. В першому методі для розрахунків використовували значення компонентів вільної поверхневої енергії рідин досліджених в роботі Делла Вольпе та Сібоні [79]. В другому методі проводили аналогічні розрахунки з використанням даних, які дослідили Янчук та інші [80].

2.2.4 Методи дослідження теплофізичних властивостей

Для проведення експериментальних досліджень термофізичних характеристик зразків використано метод синхронного термічного аналізу (СТА). СТА представляє собою комбінацію двох або більше методів дослідження, що реалізуються одночасно під час вимірювання на одному зразку. Найбільш поширеним варіантом СТА є поєднання термогравіметрії (ТГ) з диференційним термічним аналізом (ДТА) або диференційною скануючою калориметрією (ДСК). В нашому випадку використовувався СТА у конфігурації ТГ + ДСК [81].

Головна перевага СТА полягає в тому, що зміна маси та теплові ефекти вимірюються на одному зразку одночасно. Такий підхід забезпечує порівнюваність отриманих результатів за рахунок усунення впливу таких чинників як неоднорідність матеріалу, умови проведення експерименту, підготовка зразків та ін. Крім того, поєднання ТГ і ДСК забезпечує більш точне визначення величин ентальпій, оскільки у будь-який момент експерименту відома фактична маса зразку. Окрім цього метод СТА дозволяє економити час і матеріал зразків, що є особливо важливим, якщо кількість досліджуваної речовини обмежена, а також при роботі з дорогими або дефіцитними матеріалами.

В роботі використано синхронний термічний аналізатор STA 449F1 Jupiter фірми NETZSCH (Німеччина), схема якого показана на рис. 2.6.



1 – нагрівальний елемент; 2 – пробоутримувач; 3 – захисні екрани; 4 – система термостатування; 5 – система терезів; 6 – механізований підіймач печі; 7 – система вакуумування.

Рисунок 2.6 – Принципова схема синхронного термічного аналізатора STA 449F1 фірми NETZSCH

Прилад дозволяє проводити дослідження за температур до 1500 °С в інертному, окиснювальному або відновлювальному газовому середовищі. При цьому газове середовище може бути як статичним, так і динамічним. Точність виміру температур становить 1,5 °С. Прилад забезпечено автоматичною системою вакуумування і вбудованим контролером газового потоку на два продувних і один захисний газ.

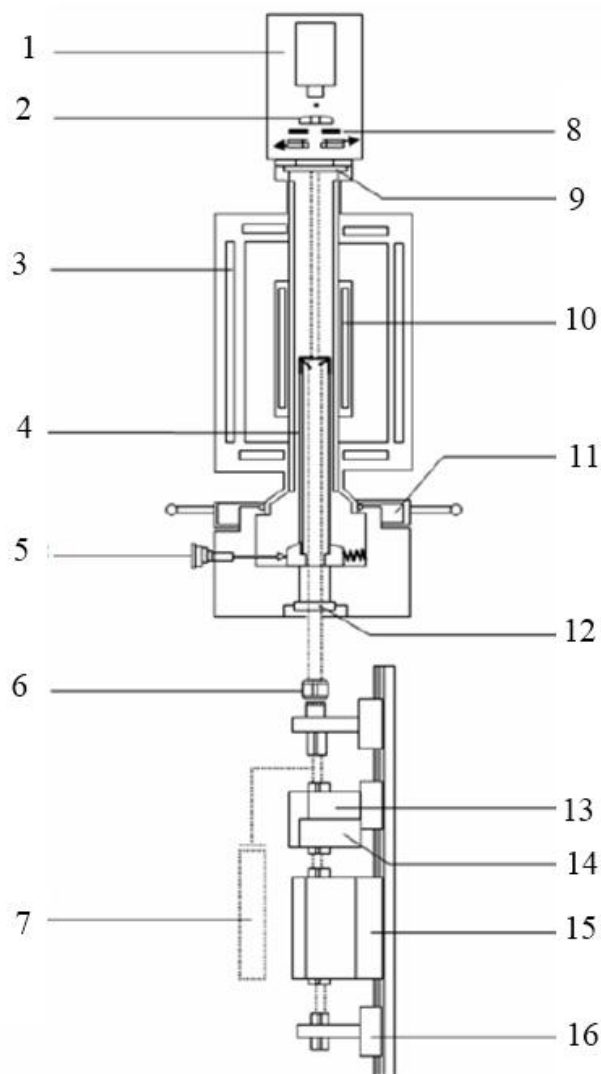
Експерименти проводились в автоматичному режимі в алюмінієвих тиглях в середовищі високочистого аргону. Всі поточні параметри експерименту фіксувалися та зберігалися в цифровому вигляді. Обробка отриманих експериментальних даних проводилась за допомогою спеціального програмного забезпечення. При проведенні експериментів швидкості нагріву та охолодження досліджуваних зразків складала 20 град./хв. Термоваги

дозволяють під час експерименту визначати поточну масу зразку з точністю $1 \cdot 10^{-7}$ грама. При цьому максимальна допустима маса зразку становить 5 г. Чутливість реєстрації сигналу ДСК становить < 1 мкВт. Діапазон виміру ентальпії складає від 0,1 до 30000 Дж/г, а теплоємності, відповідно, від 1 до 5000 Дж/г·К. При цьому забезпечувалась точність визначення ентальпії та теплоємності на рівні ± 3 %. Термоаналізатор дозволяв проводити дослідження в двох режимах: «зразок» без врахування теплофізичних характеристик тигельної системи та «зразок з корекцією» з врахуванням теплофізичних характеристик тигля. В режимі «зразок» дослідження проводились порівняно з інертним еталоном, близьким за теплофізичними характеристиками до зразка, що досліджується. Для проведення досліджень в режимі «зразок з корекцією» попередньо необхідно було дослідити зміну теплоємності тигельної системи та еталону за тих же умов (склад атмосфери, швидкість нагрівання, температурний інтервал), в яких планувалось дослідження зразків. Потім прилад автоматично враховував ці показники під час вимірювань. Таким чином вдалось усунути вплив тигля та частково еталону на результати досліджень.

Дослідження теплопровідності та температуропровідності проводили методом лазерного спалаху на приладі LFA-427 фірми Netzsch (Німеччина). До його основних переваг відносяться: широкий інтервал температур, доступний для вимірювань (25 – 2000 °С); можливість досліджувати різні класи твердих матеріалів; малі розміри зразка (товщина — 0,1 – 6 мм, діаметр — 6 – 12 мм); можливість працювати у вакуумі (до 10^{-5} Торр), окиснювальній і захисній (Ar, He) атмосферах; широкий діапазон вимірювань величини температуропровідності (0,01 – 10 $\text{см}^2/\text{с}$); висока (2 – 5 %) точність і продуктивність вимірювань; наявність автоматизованої системи управління та обробки даних [82,83].

Прилад LFA-427 (рис. 2.7) умовно можна розділити на три взаємопов'язані частини: лазер, високотемпературна електропіч і детектор інфрачервоного випромінювання, який охолоджується рідким азотом. Використовувався

твердотільний імпульсний лазер на гадоліній–галієвому гранаті, легovanому неодимом, з довжиною хвилі 1,064 мкм і енергією одинарного імпульсу до 40 Дж. Тривалість імпульсу варіювалась в межах від 0,3 до 1 мс. Лазерне випромінювання за допомогою світловода підводилось до нижньої поверхні



1 – інфра-червоний детектор; 2 – лінза (Ge) ; 3 – Корпус з водяним охолодженням; 4 – тримач зразка; 5 – калібрувальний гвинт; 6 – лінза; 7 – лазер; 8 – діафрагма; 9 – вічко (CaF₂); 10 – нагрівник; 11 – ущільнення; 12 – вікно з розплавленого кварцу; 13 – переднє дзеркало; 14 – засув; 15 – резонатор; 16 – заднє дзеркало

Рисунок 2.7 – Принципова схема приладу LFA-427 фірми NETZSCH [68]

зразка, яка знаходиться в високотемпературній печі. Система лінз забезпечувала рівномірний розподіл інтенсивності на плямі діаметром 13 мм. Високотемпературна піч складається з двох герметично розділених об'ємів в одному з яких знаходиться графітовий нагрівач і система терморадіаційних екранів, а в іншому – тримач зразка. Така конструкція дозволяла проводити вимірювання в вакуумі або інертній атмосфері до 2000 °С, а також на повітрі до 1600 °С. Зразок встановлювався в тримачі на голчастій підставці, лазерне випромінювання до нього підводилось знизу, а випромінювання з верхньої поверхні (реєстрований сигнал) фокусувалось лінзою з CaF₂ і потрапляло на інфрачервоний детектор. Детектор реєстрував випромінювання не з усієї верхньої поверхні, а з площі діаметром близько 6 мм. Початкова температура зразка вимірювалась термопарою, робочий спай якої був розташований в тримачі [83,84].

Для визначення теплопровідності використовували метод, на основі вимірювань температуропровідності, теплоємності і густини залежно від температури. Теплопровідність визначалась за наступним рівнянням:

$$\lambda(T) = \alpha(T) \cdot \rho(T) \cdot C_p(T) \quad (2.8)$$

LFA-427 є одним з найбільш точних і всеосяжних інструментів, що використовувався в методі лазерного імпульсу. Цей пристрій дозволив дослідити важливі параметри термоматеріалів: теплопровідність і температуропровідність, які необхідні для опису явищ переносу тепла проаналізованих матеріалів [84].

2.2.5 Визначення електрофізичних властивостей синтезованих функціональних покриттів

2.2.5.1 Дослідження діелектричної міцності

Однією з основних характеристик ізоляційних плівок є їхня електрична міцність. Якщо діелектрик розмістити між металічними пластинами, до яких прикладати постійну напругу U , то при деякому критичному значенні напруги

$U_{кр}$ діелектрик втрачає свої діелектричні властивості, тобто настає пробій діелектрика. Напруженість пробою визначається за формулою:

$$E = \frac{U}{d} \text{ (кВ/мм)}, \quad (2.9)$$

де U – різниця потенціалів, при якій відбувається пробій; d – товщина діелектрика.

Механізм електричного пробою твердих діелектриків доволі складний і на даний момент вивчений не достатньо. Експериментально встановлено, що на величину пробивної напруги впливає мікроструктура діелектрика, форма електричного поля і характер напруги. В однорідному електричному полі (на практиці отримувати складно, внаслідок крайових дефектів) пробивна напруга діелектрика може досягати граничного для даного матеріалу значення, зростаючи лінійно із збільшенням товщини зразка. Великий вплив при цьому має неоднорідність структури діелектрика (газові включення, розшарування, відкриті та закриті пори), що знижує пробивну напругу діелектрика. Якщо зразки мають плоску чи циліндричну форму, то напруженість електричного поля на краю електродів завжди підвищена завдяки, так званому, крайовому ефекту. Це призводить до спотворення електричного поля. За випробувань зразків на пробій на повітрі в результаті крайового ефекту утворюється своєрідна «корона» (газовий розряд). Існує низка факторів, що зумовлюють зменшення напруженості пробою $E_{пр}$:

- електродний матеріал може дифундувати крізь дефекти в плівках і закорочувати електроди. Це характерно для срібла, тоді як алюміній, легко окиснюється з утворенням ізолюючого шару та не викликає такого ефекту;
- наявність домішок, пор, газових включень тощо.

Для того щоб збільшити точність замірів та зменшити вплив крайового ефекту, газових включень, парів води (вологості) пробивну напругу заміряли у вакуумі (10^{-3} Па.) на установці ВУП (вакуумний універсальний пост) з

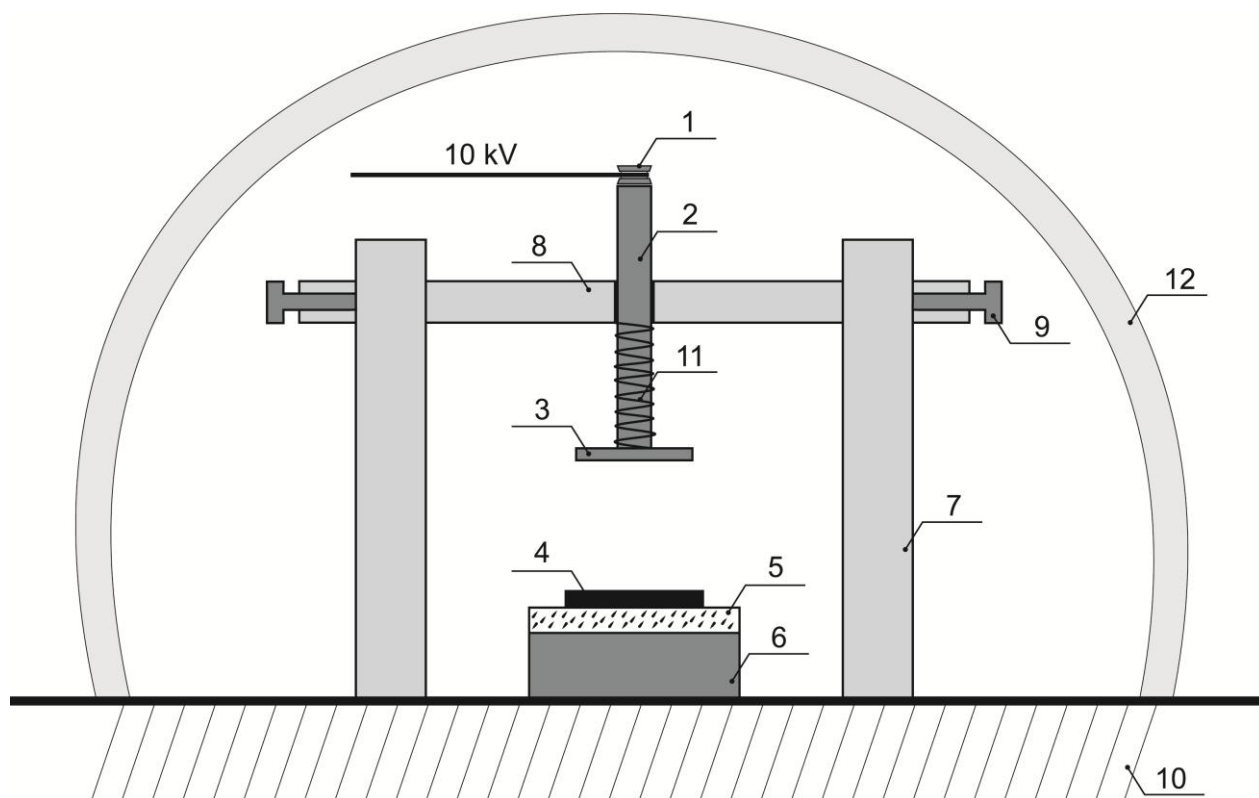
приставкою для іонного травлення. Прилад оснащено стабілізованим джерелом високої напруги (10 кВ), яку через спеціальне підведення подавали у підковпачний вакуумний пристрій. Приставка для вимірювання напруги пробою показана на рис. 2.8. За таких умов у порах плівок вже не існує газових включень.

Методика визначення пробивної напруги полягає в наступному. На діелектрик 5, що знаходиться на металевій підкладці 6 шляхом вакуумного напилення наноситься металевий контакт 4 з алюмінію 99,9 %-ної чистоти через трафарет у вигляді круга чи квадрату. Металічний контакт наноситься таким чином, щоб відстань між краями контакту та пластиною була не меншою, ніж 0,5 см [85]. Це зводить до мінімуму вплив крайового ефекту. Під ковпаком за допомогою форвакуумного 2НВР5ДМ і високовакуумного насосів відкачується повітря до рівня 10^{-5} мм.рт.ст. Комірка для вимірювання пробивної напруги (рис. 2.8) знаходиться під ковпаком і з'єднана через контакт 1 з джерелом високої напруги. Бронзовий стрижень 2 під дією пружини притискає латунний диск-контакт 3, що з'єднана з стрижнем 2 кульовим шарніром до поверхні контакту 4. Зразок і приставка знаходяться на заземленій металевій плиті. Джерело високої напруги складається з міліамперметра М 4200, кіловольтметра М 27М та резистора ДСР28. Подаючи плавно напругу за допомогою міліамперметра фіксували момент пробою. В момент пробою міліамперметр вказував на виникнення струму. На кіловольтметрі при цьому фіксували напругу пробою.

Напруженість пробою (електричну міцність) визначали за формулою (2.3).

$$E_{np} = \frac{U}{d} \quad (\text{кВ/мм}), \quad (2.10)$$

де d – товщина плівки в мм.



1 – контакт для підведення високої напруги; 2 – латунний стрижень для подачі високої напруги; 3 – латунний диск-контакт, що з'єднаний із стержнем кульовим шарніром; 4 – металічний контакт напилений у вакуумі (10^5 мм.рт.ст.); 5 – діелектрична плівка; 6 – металічна підкладка; 7 – направляючі; 8 – фторопластова пластина; 8 – гвинт для закріплення фторопластової пластини; 10 – станина ВУПу; 11 – пружина для притискання пластини 3 до контакту 4; 12 – скляний ковпак

Рисунок 2.8 – Приставка для вимірювання пробивної напруги

діелектричних покриттів

2.2.5.2 Дослідження діелектричної проникності, кута діелектричних втрат та питомого опору покриттів

Для зняття електричних характеристик плівок на їх поверхню наносили фольгований контакт, до якого притискали верхній електрод, роль другого контакту виконувала сталева підкладка (Рис. 2.9).

Вимірювання ємності (C) та тангенса кута діелектричних втрат ($tg\delta$) на частотах 100 Гц, 1кГц, 10кГц та 100кГц проводили мостовим методом за

допомогою RLC-метра (основна точність приладу 0,05%) в режимі паралельної еквівалентної схеми з основною похибкою вимірювань 0,05 %.

Розрахунок статичної діелектричної проникності, або дійсної частини комплексної діелектричної проникності ($\varepsilon' = \varepsilon$) (2.11), проводили за моделлю плоского конденсатора (2.12).

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'', \quad (2.11)$$

де уявна частина $\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta$, – коефіцієнт діелектричних втрат.

$$C = \frac{\varepsilon' \cdot \varepsilon_0 \cdot S}{d}, \quad (2.12)$$

де S – площа контакту (фольги), d – товщина плівки (діелектрика).

Вимірювання питомого опору R проводили з використанням проводили мостовим методом за допомогою тераметра Е6-13А з основною похибкою вимірювань 0,05 %.

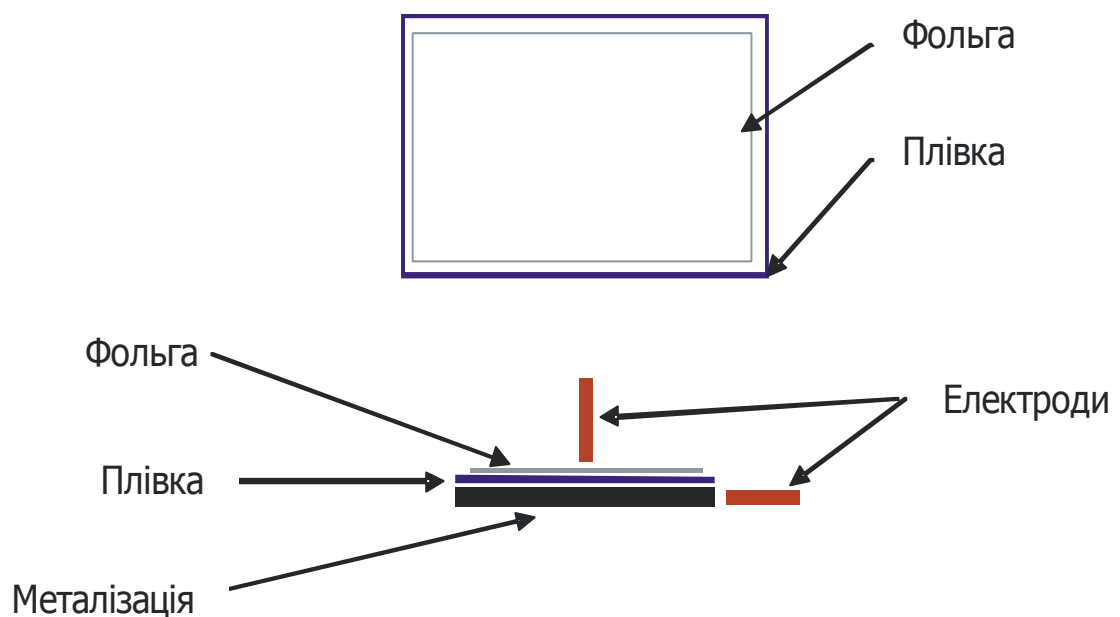


Рисунок 2.9 – Схематичне зображення проведення електрофізичних вимірювань

Розрахунок питомого опору (ρ) покриттів проводили за формулою:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{d}, \quad (2.13)$$

Температурні залежності діелектричних характеристик визначали в режимі непрямого нагрівання - охолодження зразків в печі за швидкості зміни температури 4 ± 1 °C/хв в діапазоні температур 20 °C – 300 °C, занурюючи мідну притискну вимірювальну комірку у термостат з термопарою.

2.3 Висновки до розділу 2

Для вирішення поставлених у дисертаційній роботі задач:

1. Розроблено лабораторну установку для синтезу функціональних поверхневих шарів на основі легкоплавкої оксидної кераміки, склокристалічних матеріалів та емалей на підкладках з обраних конструкційних матеріалах.
2. Оптимізовано режими термічної обробки функціональних покриттів на основі склокристалічних порошкових сумішей системи PbO-ZnO-В₂O₃, синтезованих на підкладках зі сталі 40x13
3. Визначено комплекс методик дослідження властивостей функціональних покриттів, що включає застосування рентгеноструктурного, електронно-мікроскопічного, мікрорентгеноспектрального аналізів, методів рентгенівської фотоелектронної спектроскопія, інфрачервоної спектрометрії, оптичної тензометрії, склерометрії, мікроіндентування, способів визначення теплофізичних та електрофізичних властивостей.

РОЗДІЛ 3

ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ ПОВЕРХНІ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ПОКРИТТІВ НА
ОСНОВІ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ МАРОК СЦ 90–1, СЦ 100–1,
СЦ 88 та СЦ 90

3.1 Дослідження топографія поверхні функціональних покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 90–1, СЦ 100–1, СЦ 88 та СЦ 90

Для отримання якісного ізоляційного покриття на пласкому нагрівному елементі потрібно забезпечити максимальну однорідність його структури як за товщиною так і за площею поверхні. Шорсткість поверхні таких покриттів повинна бути в межах $R_z = 1-2$ мкм, щоб забезпечувати потрібну міцність зчеплення із нанесеним на нього резистивним шаром. Слід зазначити, що діелектричне покриття повинно володіти мінімальною пористістю для отримання високих електрофізичних характеристик, зокрема, напруги пробою та електричної міцності.

Після синтезування та термічної обробки отримані покриття володіють темно-сірим кольором із відтінками зеленого та є гладкими на дотик. По усій площі сформованого покриття спостерігаються невеликі виступи та впадини. Дефектів у вигляді пор, газових пухирців або залишків не проплавленого порошку ситалоцементу не виявлено. Товщина покриттів коливається в межах 90–105 мкм.

Для оцінки параметрів мікрогеометрії будови поверхні синтезованих покриттів досліджено топографію поверхні на 5-ти ділянках поверхні площею $0,55 \times 0,75$ мм². За допомогою інтерференційного профілометра отримано профілограми поверхні покриттів (Рис. 3.1).

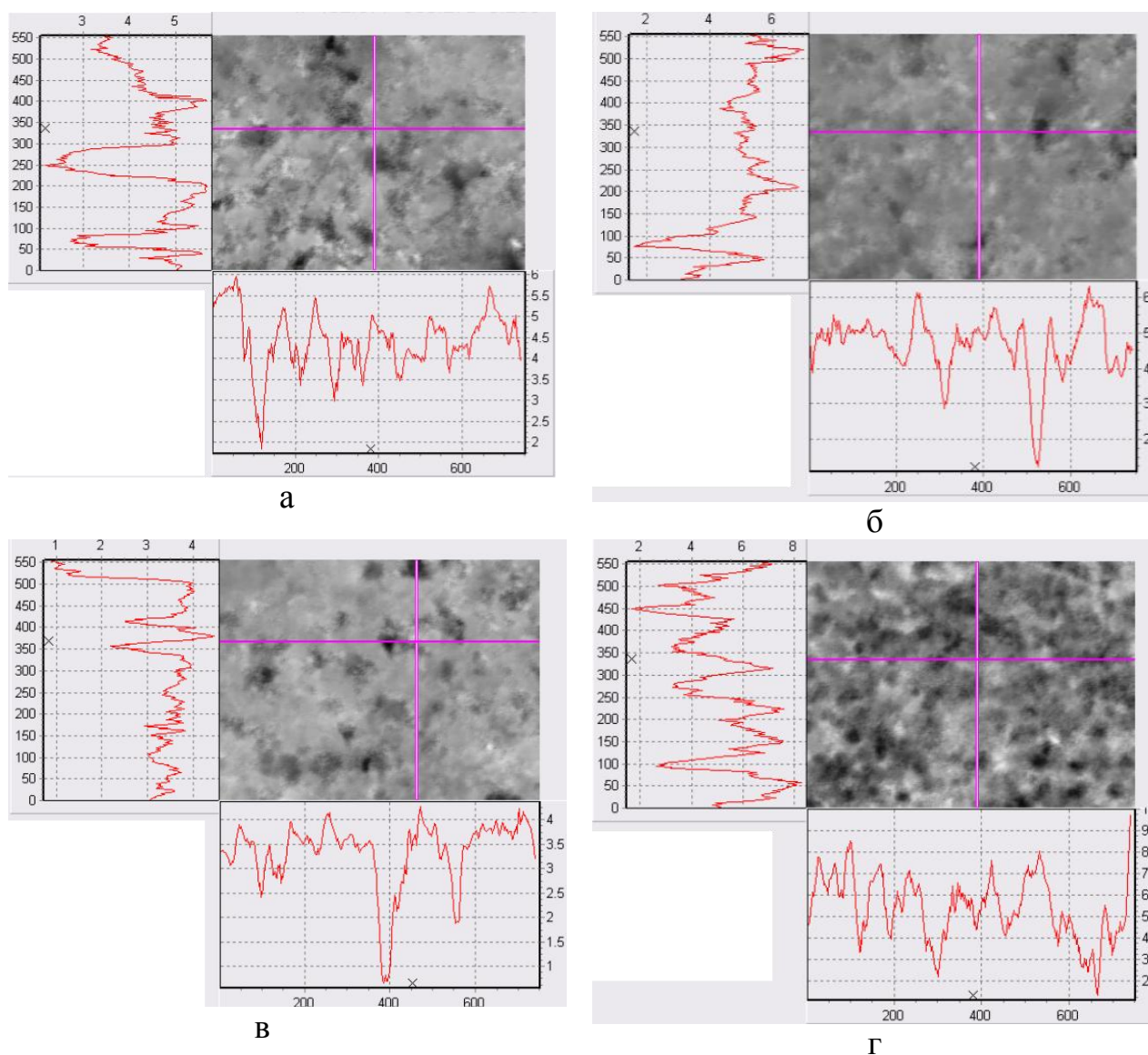


Рисунок 3.1 – Профілограми поверхні функціональних покриттів синтезованих на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 100-1 (а), СЦ 90-1 (б), СЦ 88 (в) та СЦ 90 (г) на підкладках із нержавіючої сталі 40X13

З отриманих профілограм з використанням програмного забезпечення «Мікрон-Гамма» розраховано структурно-геометричні параметри шорсткості поверхні покриттів, значення яких наведено в табл. 3.1. Відповідно, шорсткість поверхні досліджених покриттів складає: СЦ 100–1 — $R_z = 1,628$ мкм, СЦ 90–1 — $R_z = 1,871$ мкм, СЦ 88 — $R_z = 1,658$ мкм, СЦ 90 — $R_z = 1,963$ мкм.

Таблиця 3.1

Параметри шорсткості поверхні покриттів СЦ 100-1, СЦ 90-1, СЦ 88 та СЦ 90

Маркування	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
СЦ 100-1	0,55	2,11	2,29	1,01
СЦ 90-1	0,49	1,87	2,21	1,01
СЦ 88	0,41	1,63	1,82	1,00
СЦ 90	0,57	2,14	2,29	1,01

Дослідження тривимірної топографії поверхні сформованих покриттів методом інтерференційної профілометрії свідчить про наявність ідентичних фрагментів їх будови не залежно від будови мікротопографії поверхні підкладок (Рис. 3.2).

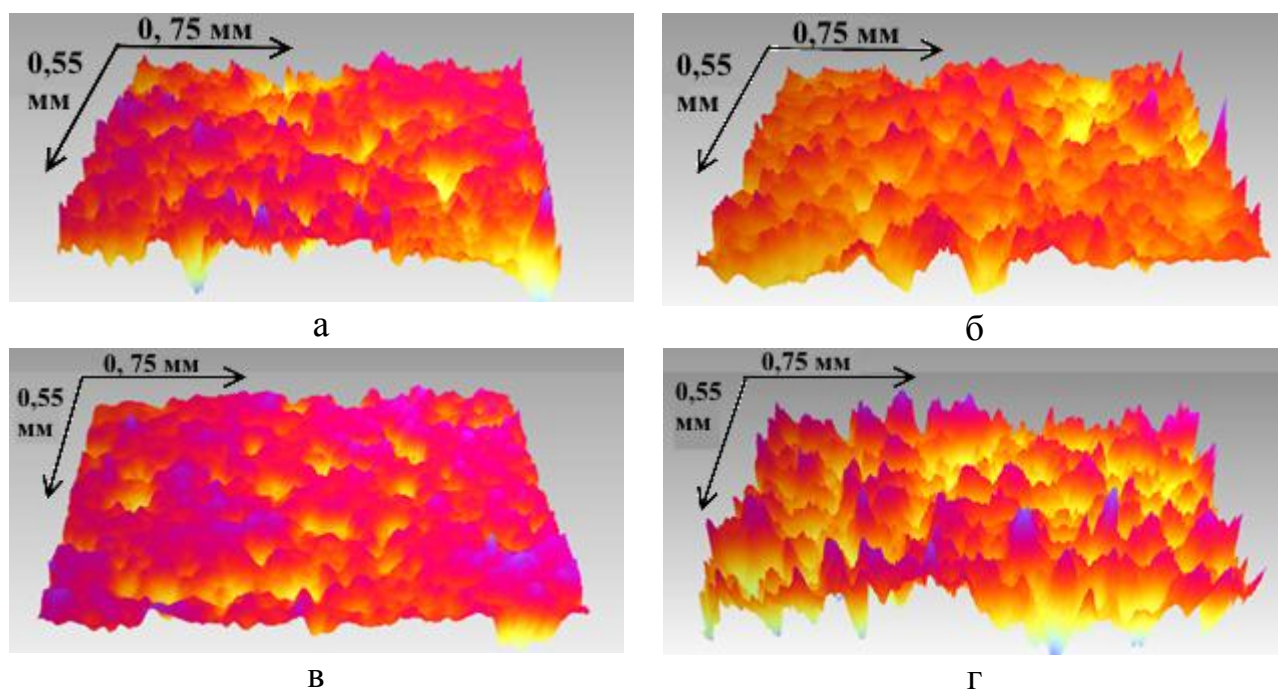


Рисунок 3.2 – Тривимірна мікротопографія поверхні функціональних покриттів на основі на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 100-1 (а), СЦ 90-1 (б), СЦ 88 (в) та СЦ 90 (г) на підкладках із нержавіючої сталі 40X13

Покриття на основі порошків СЦ 100-1, СЦ 90-1, СЦ 88 та СЦ 90 володіють однорідною будовою з неглибокими округлими впадинами та голчастими виступами, висотою 0,8 – 1,1 мкм. Така мікротопографія поверхні діелектричного покриття гарантуватиме відповідно високу адгезійну міцність нанесеного резистивного шару [86].

3.2 Дослідження мікроструктури функціональних покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 90–1, СЦ 100–1, СЦ 88 та СЦ 90

Дослідження мікроструктури поверхні діелектричних покриттів на растровому електронному мікроскопі виявили присутність в їх будові дендритної складової (рис 3.3). Це позитивна ознака, оскільки саме кристалічна

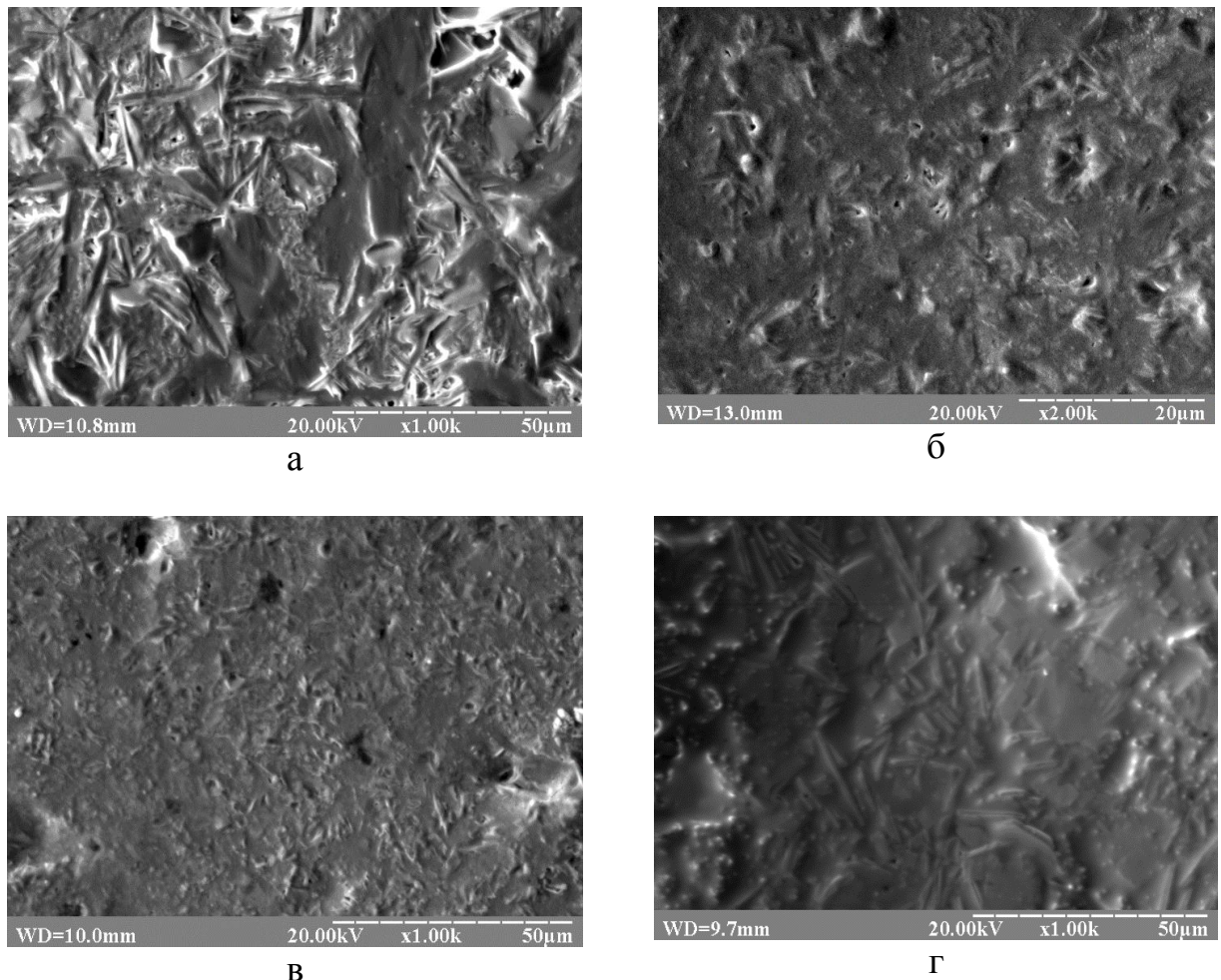


Рисунок 3.3 – Будова поверхні діелектричних покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок: а – СЦ 100–1, б – СЦ 90–1, в – СЦ 88, г – СЦ 90

Складова мікроструктури покриття системи $PbO-ZnO-B_2O_3$ відповідає за належні функціональні властивості ізоляційного шару [87]. У структурі покриттів СЦ 100–1 та СЦ 90 спостерігаються найбільші за розміром кристали дендритів. Оскільки покриття СЦ 100–1 та СЦ 90 володіють найбільшою шорсткістю поверхонь, порівняно із двома іншими марками покриттів, то можна зробити припущення, що швидкість росту дендритних кристалів буде впливати на кінцеві параметри шорсткості поверхні покриттів.

Слід зазначити, що присутність аморфної фази у кількості більше ніж 15 % значно зменшуватиме мікромеханічні та теплофізичні характеристики покриттів при одночасному підвищенні діелектричної міцності [88].

Для оцінки пористості покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 100–1 та СЦ 90–1 досліджено їх мікроструктуру після полірування (Рис 3.4). Встановлено, що в них міститься велика кількість пор різного розміру, нерівномірно розподілених в об'ємі покриття. Утворення пор можна пояснити неконтрольованим процесом сублімації органічних розчинників (бутилацетату, амілацетату) під час синтезування за температур 250–350 °С.

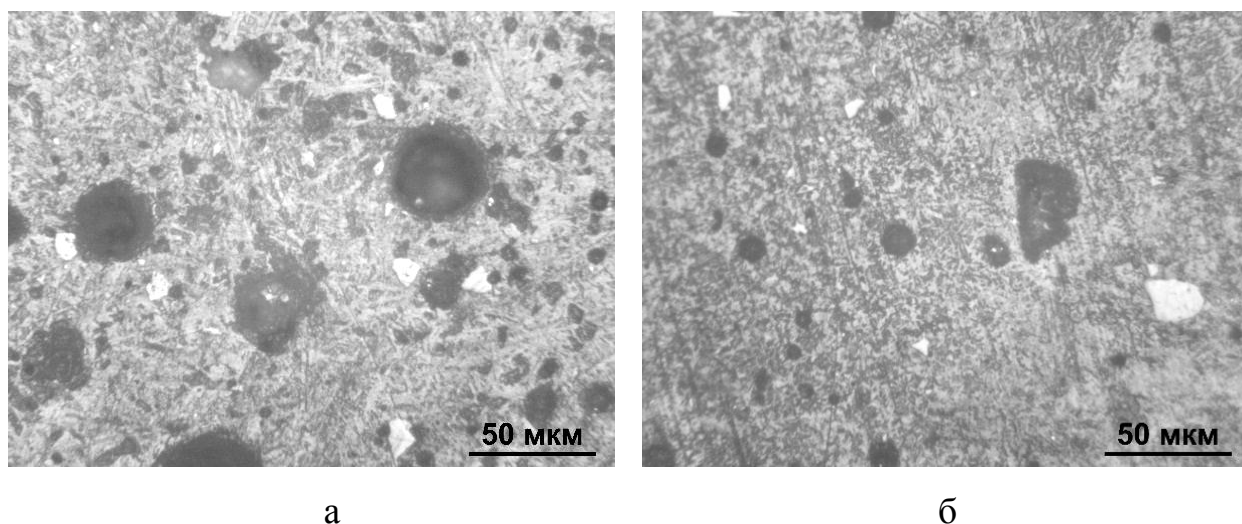


Рисунок 3.4 – Мікроструктура покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 100–1 (а) та СЦ 90–1 (б) після полірування

Проведено кількісний аналіз пористості покриттів синтезованих на основі порошків СЦ 90–1 та СЦ 100–1 (Таблиця 3.2). Встановлено, що об'ємна

частка пор в структурі покриття на основі склокерамічного матеріалу СЦ 90–1 становить 4,1 %, на відміну від покриття СЦ 100–1, середня пористість якого — 19,7 %.

Різницю у структурі покриттів можна пояснити легуванням системи PbO–ZnO–B₂O₃ оксидом BaO в кількостях до 1,7 %, що знижує температуру склоутворення аморфного скломатеріалу на стадії синтезу, що в свою чергу викликає прискорення процесів сублимації органічних розчинників та прискорює процес кристалізації [89].

Таблиця 3.2

Кількісний аналіз пористості покриттів СЦ 100–1 та СЦ 90–1

Параметр	Покриття на основі порошку СЦ 90-1	Покриття на основі порошку СЦ 100-1
Кількість пор в полі зору	157	88
Об'ємна частка пор, %	4,1	19,7
Питома поверхня пор	0,031	0,047
Середня хорда пор, мкм	5,3	16,9
Середня відстань між порами, мкм	126,5	69,1
Фрактальна розмірність	1,07	1,56
Фактор форми	0,867	0,825
Фактор компактності	0,989	0,935
Фактор розтягнення	0,815	0,734
Фактор розрізання контура	0,867	0,859

Проведено аналіз мікроструктури торцевих шліфів синтезованих покриттів на підкладках зі сталі 40X13. З допомогою методики мікрорентгеноспектрального аналізу, встановлено, що між нанесеними покриттями та підкладкою не відбувається утворення дифузійних чи перехідних зон. Про це свідчить різке падіння вмісту плумбуму, у місці зчеплення покриття із підкладкою (Рис. 3.5). Це свідчить про вагомий вплив

електрохімічних процесів (подвійний електричний шар) під час утворення міцного зчеплення синтезованих склокристалічних покриттів системи $PbO-ZnO-B_2O_3$ із поверхнею підкладки.

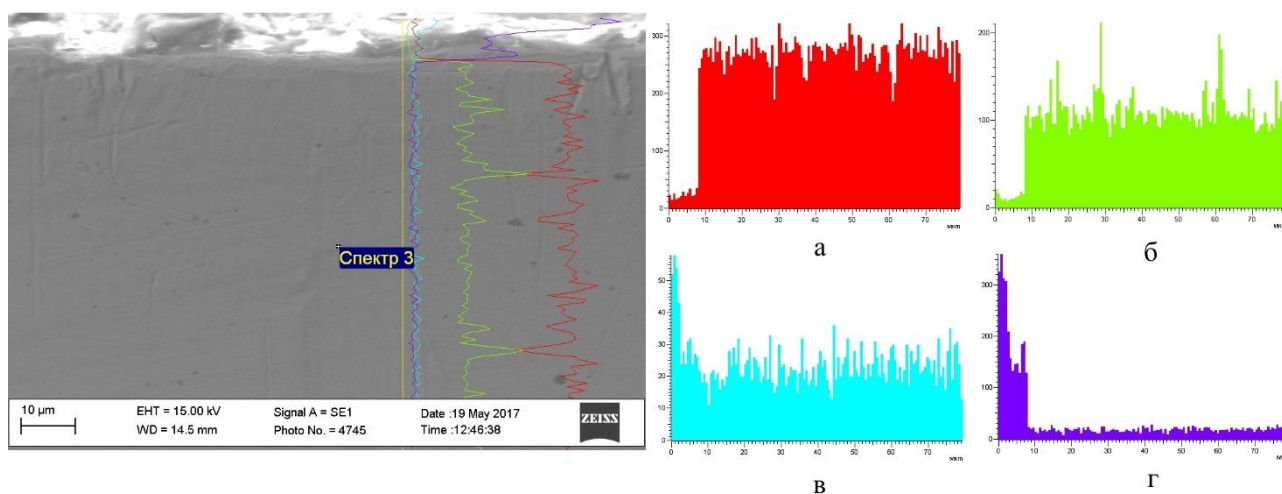


Рисунок 3.5 – Локальний мікрорентгеноспектральний аналіз покриття на основі склокристалічного матеріалу марки СЦ 90–1 за глибиною шару: а – розподіл вмісту Fe; б – розподіл вмісту Cr; в – розподіл вмісту Si; г – розподіл вмісту Pb.

3.3 Рентгеноструктурні дослідження функціональних покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 90–1, СЦ 100–1, СЦ 88 та СЦ 90

Підтвердженням факту утворення кристалічної структури під час синтезування є дифрактограма покриття на основі порошку СЦ 100–1 (Рис. 3.6). На дифрактограмі спостерігаються яскраво виражені піки, які належать чистим хімічним елементам свинцю та цинку. Форма та висота піків вказує на присутність кристалічних фаз в об'ємі покриття.

Для встановлення однорідності хімічного складу поверхні покриттів проведено локальний мікрорентгеноспектральний аналіз. У всіх типах синтезованих покриттів виявлено утворення оксидів свинцю, цинку та бору у різному співвідношенні залежно від місця проведення аналізу (Рис 3.7).

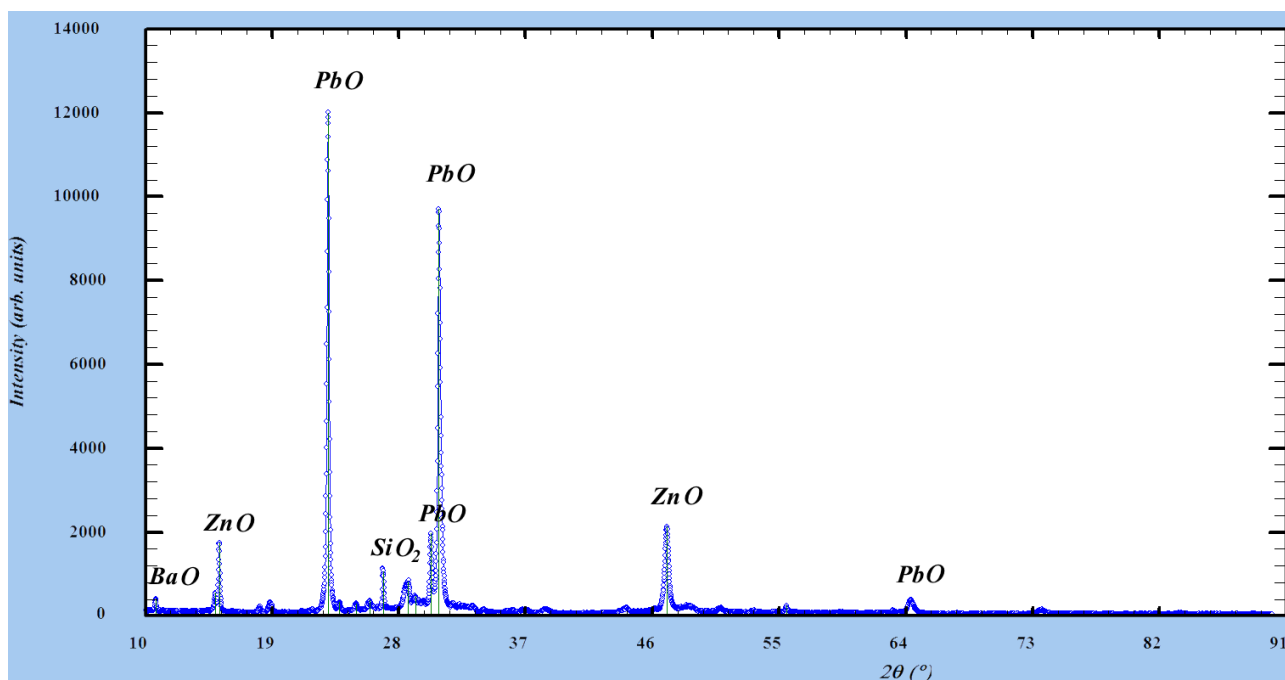
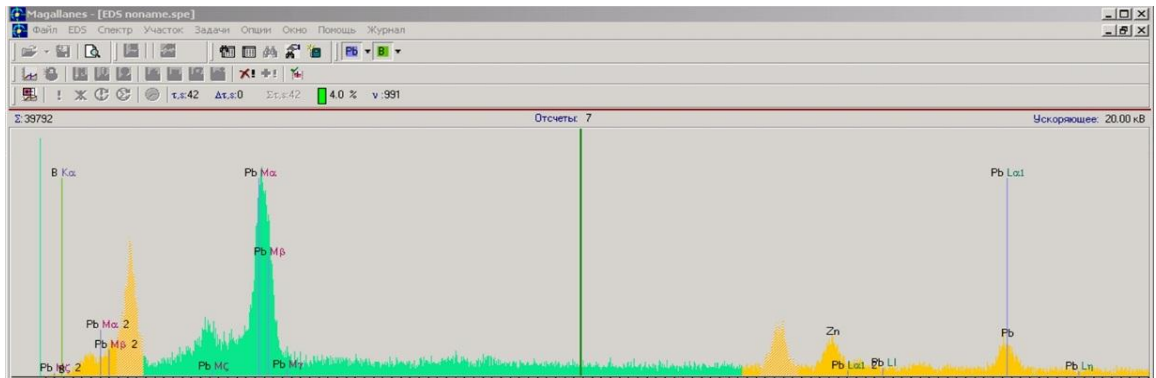


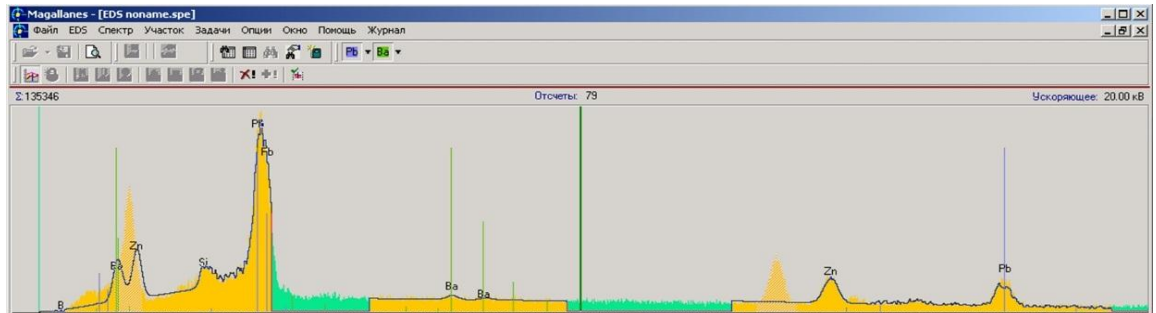
Рисунок 3.6 – Дифрактограма поверхні покриття на основі склокристалічного матеріалу марки СЦ 100-1

У покриттях на основі порошків СЦ 90–1, СЦ 88 та СЦ 90 встановлено присутність BaO та SiO_2 (Рис 3.7, б–г). Через низьку точність виявлення рентгеноструктурними методами легких елементів, в тому числі оксиду бору, не вдалось якісно оцінити об'ємну частку кожного з оксидів в структурі покриття.

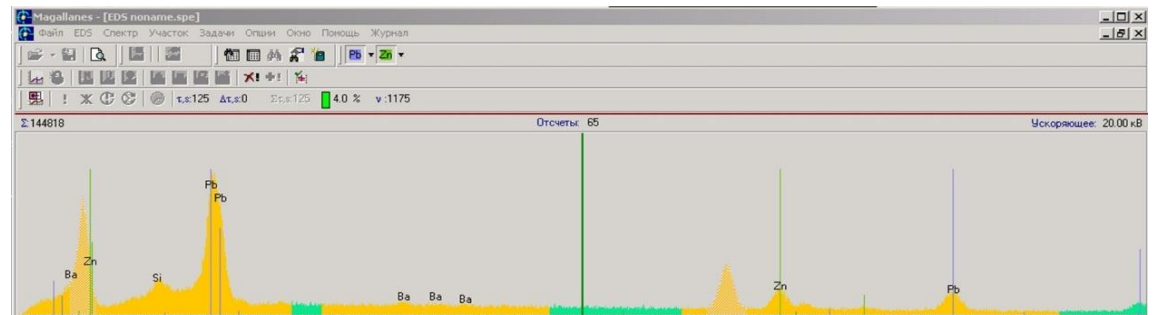
Для більш точного визначення якісного та кількісного хімічного складу покриттів використано методику рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, оскільки вона дозволяє встановити присутність усіх хімічних елементів окрім водню та гелію. Ця методика оцінює енергію вивільнення електронів елементів, які виділяються з покриття (до глибини 10 нм) збудженим фотоном внаслідок випромінювання рентгенівського ($Al\ K\alpha$) променю [90].



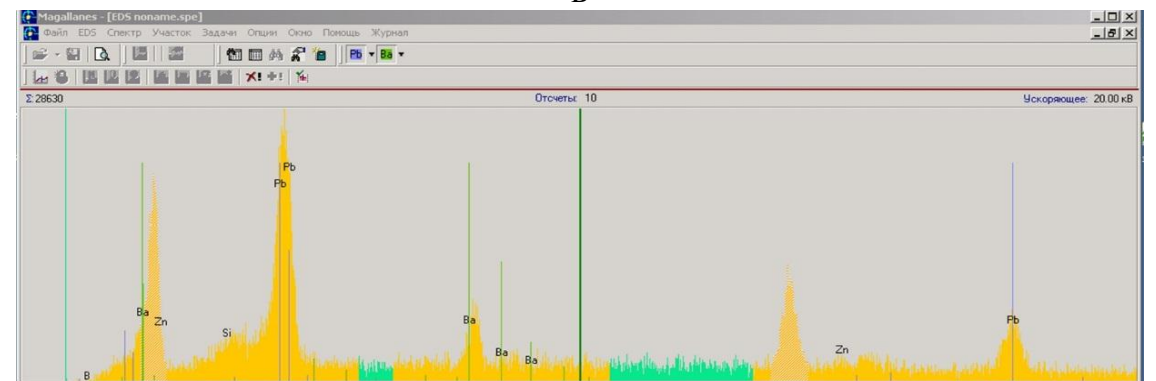
а



б



в



г

Рисунок 3.7 – Мікрорентгеноспектральний аналіз поверхні покриттів на основі матеріалів марок СЦ 100-1 (а), СЦ 90-1 (б), СЦ 88 (в) та СЦ 90 (г)

Для підвищення достовірності отриманих результатів оцінку хімічного складу проводили в трьох різних ділянках на поверхні зразків. За результатами досліджень побудовано експериментальні дифрактограми (Рис. 3.8).

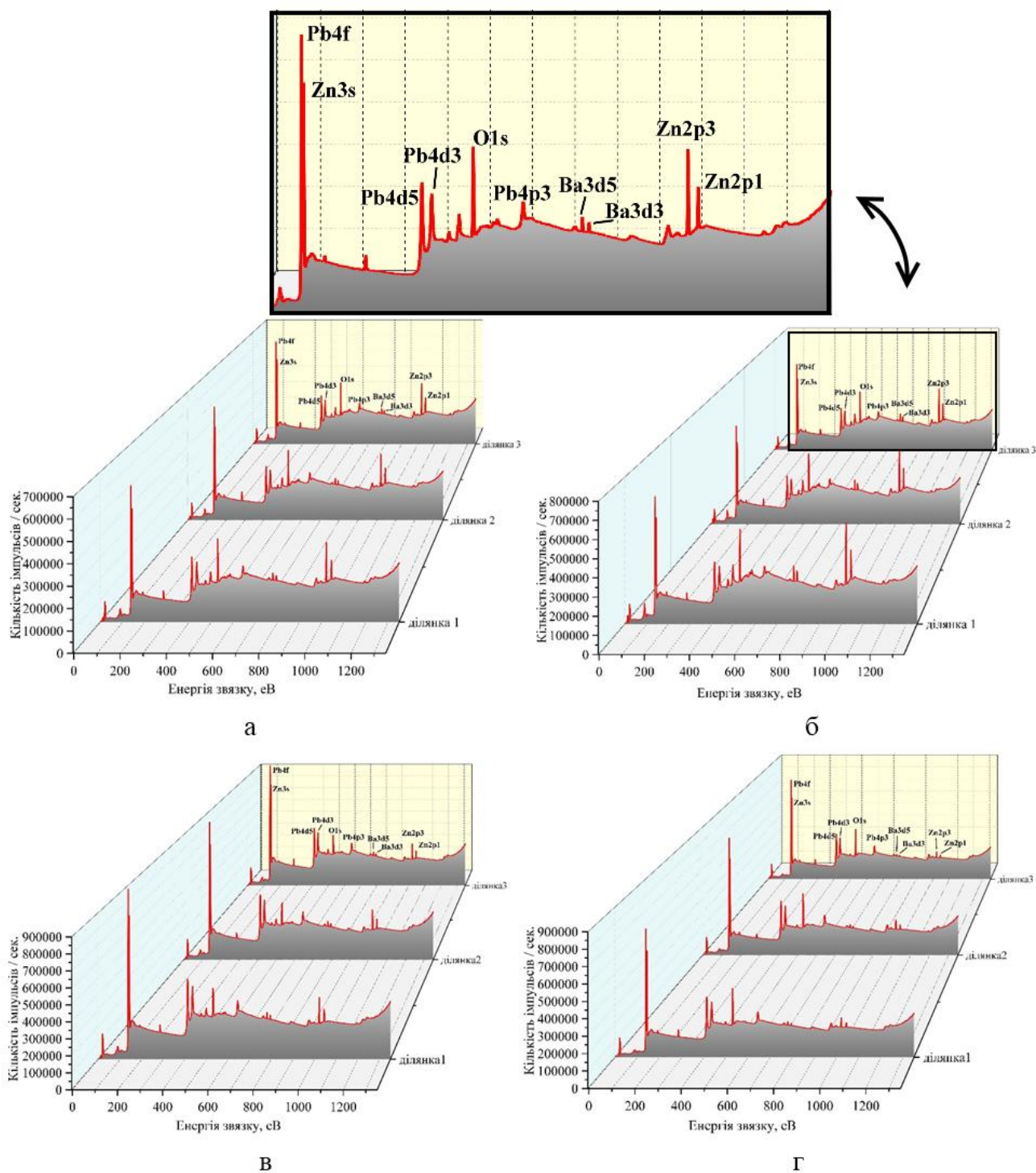


Рисунок 3.8 – Експериментальні дифрактограми поверхні покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 100-1 (а), СЦ 90-1 (б), СЦ 88 (в) та СЦ 90 (г) отримані методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії

Встановлено, що елементний склад синтезованих покриттів відповідає складу вихідних порошків в межах похибки приладу (2%). Як приклад наведено хімічний склад синтезованого покриття на основі порошку ситалоцементу

марки СЦ 90–1: PbO – 75,3; ZnO – 11,6; B₂O₃ – 8,5; SiO₂ – 2,1; Al₂O₃ – 0,8; BaO – 1,7 (мас. %). Крім того, виявлено присутність небажаних фаз (BaSO₄ – 0,15%, ZnS + ZnF₂ – 1,02% та B₄C – 0,28%), які могли утворитися під час тривалої ізотермічної витримки і взаємодії частинок порошку із залишками нітроцелюлозного лаку. Щоб уникнути утворення цих фаз потрібно збільшувати температуру відпалу для прискорення процесу кристалізації та одночасно зменшувати час витримки. Але потрібно пам'ятати, що кінцева температура кристалізації не повинна перевищувати температуру розтікання скла більш ніж в 2 рази (в нашому випадку до 520 °С).

3.4 Топографія поверхні підкладок для нанесення ізоляційних покриттів СЦ 90–1, СЦ 100–1, СЦ 88 та СЦ 90

Для прогнозування адгезійної міцності діелектричного покриття до підкладки досліджено топографію поверхні попередньо підготованих підкладок зі сталі 40X13 з різними показниками шорсткості: S1 – автоматичне шліфування; S2 – електролітичне травлення; S3 – ручне шліфування [86].

За допомогою методу інтерференційної профілометрії отримано профілограми поверхні підкладок. З отриманих профілограм з використанням програмного забезпечення «Мікрон-Гамма» розраховано основні параметри шорсткості підкладок, значення яких наведено в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

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

Маркування	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
S1	1,11	5,11	4,68	1,02
S2	1,31	5,15	5,36	1,03
S3	1,11	4,00	5,21	1,00

Поверхня підкладок із шорсткістю S1 та S3 характеризується нерівномірною рядковою структурою із заглибинами і виступами, висотою 4,6 – 5,2 мкм (рис. 3.9, а, в). Поверхня підкладки S3 після електролітичного травлення володіє більш уоднорідною будовою, а її мікротопографія подібна до такої функціональних діелектричних покриттів СЦ 100–1 та СЦ 90 (рис. 3.9, б). Висота голчастих виступів рівномірна і в середньому становить 5,3 мкм.

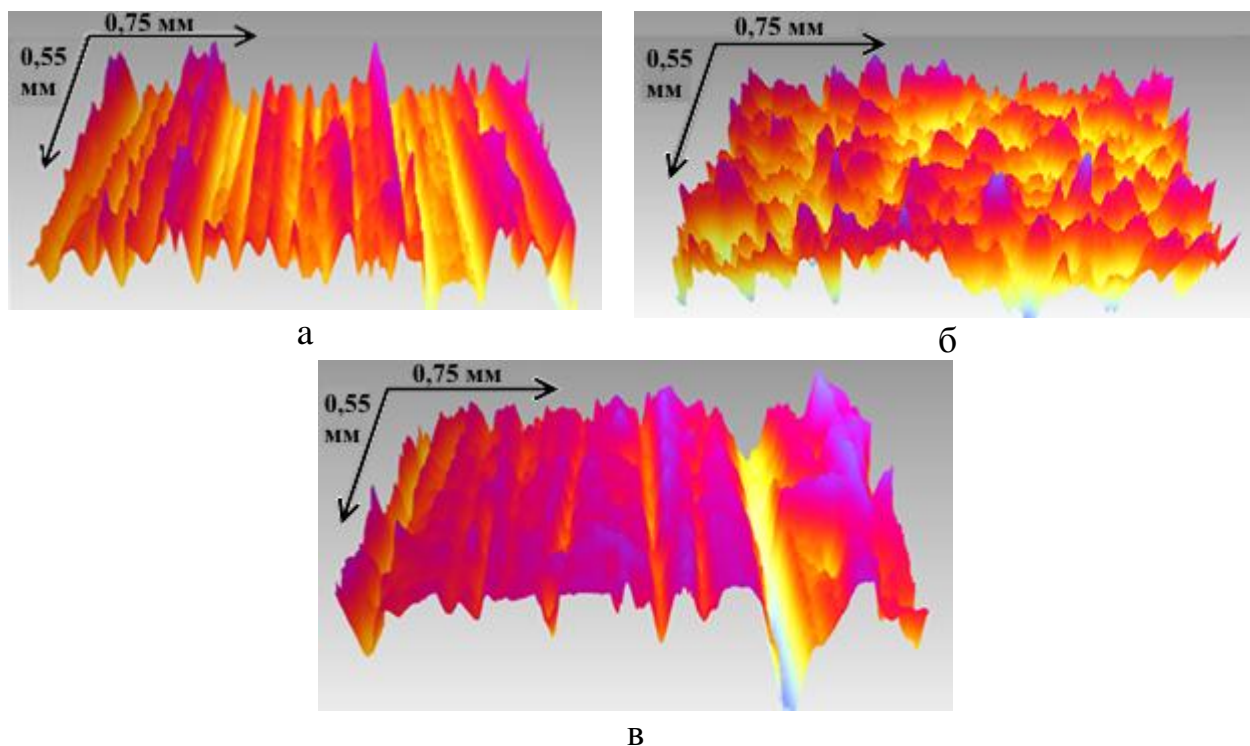


Рисунок 3.9 – Тривимірна мікротопографія поверхні підкладок зі сталі 40X13 після різних видів механічної обробки: а – автоматичне шліфування (S1); б – електролітичне травлення (S2); в – ручне шліфування (S3).

Отже, можна стверджувати, що саме така будова поверхні підкладок забезпечуватиме високу адгезійну міцність при синтезі діелектричних шарів. При цьому, якщо товщина синтезованих покриттів перевищує 50–60 мкм, то будова поверхні підкладок не впливатиме на їх мікро топографію [86].

3.5 Висновки до розділу 3

Встановлено особливості формування мікротопографії поверхні, мікроструктури, фазового складу та дефектності будови діелектричних шарів

на основі склокристалічної системи $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$, легованої оксидами Al_2O_3 , SiO_2 та BaO (порошки ситалоцементів марок СЦ 100-1, СЦ 90-1, СЦ 88 та СЦ 90), одержаних на підкладках зі сталі 40X13 з різними параметрами шорсткості.

1. Отримані діелектричні покриття характеризуються однорідною мікротопографією поверхні голчастого типу, шорсткість якої не перевищує $R_z = 1,8-1,9$ мкм.
2. 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 об'ємна частка пор в склокерамічному матеріалі покриттів на основі системи $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 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. При цьому елементний склад синтезованих покриттів однорідний за площею поверхні та відповідає хімічному складу вихідної суміші порошоків ситалоцементів (точність 2 %).
3. Методами рентгеноструктурного аналізу та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії встановлено, що елементний склад синтезованих покриттів за площею поверхні відповідає хімічному складу вихідної порошкової суміші (точність 2 %).
4. Показано, що після різних видів попередньої обробки мікротопографія поверхні підкладок зі сталі 40X13 характеризується неоднорідною будовою з шорсткістю в межах $R_z = 4,0-5,2$ мкм. Підкладки отримані методом електролітичного травлення володіють найбільш розвиненою площею поверхні, що забезпечує їх максимальне зчеплення із нанесеними функціональними покриттями, порівняно із підготовкою поверхні методами механічного та ручного шліфування.

РОЗДІЛ 4

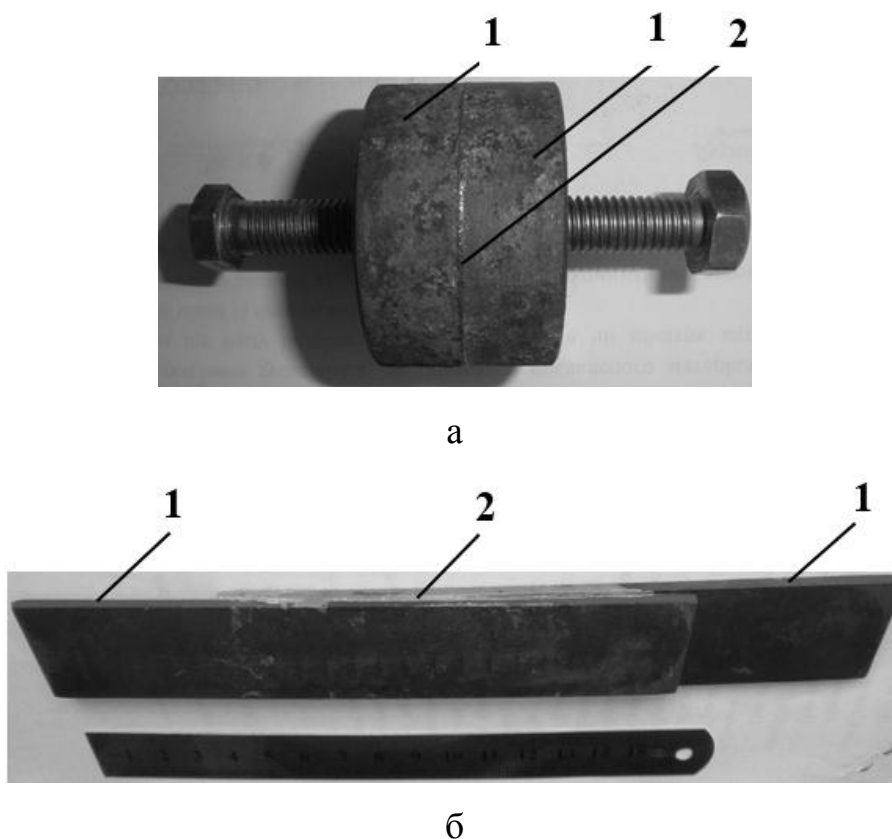
АДГЕЗІЙНІ ТА МІКРОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ
ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАРОК СЦ
90–1, СЦ 100–1, СЦ 88 та СЦ 90

4.1 Адгезійні властивості покриттів СЦ 90–1, СЦ 100–1, СЦ 88 та СЦ 90

Однією із найважливіших характеристик, що визначає якість покриттів є адгезійна міцність — міцність їх зчеплення з підкладкою. Для визначення адгезійної міцності застосовують випробування на згин, розтяг, нанесення сітки подряпин і т.д. Однак такі підходи не дають можливості одержати кількісні параметри. З цією метою використовують метод прямого відриву або зсуву покриття відносно підкладки, коли до поверхні покриття приклеюють або припаюють металеві стрижні, до яких прикладають напруження розтягування. Недоліком цього методу є можливість проникнення матеріалу припою на границю розділу системи «покриття–підкладка» і як наслідок внесення похибки до значень адгезійної міцності. Існує також метод склерометрії, який адекватно працює для оцінки адгезійної міцності покриттів з товщиною не більше ніж 100 мкм [87].

Оскільки формування діелектричних покриттів здійснювалось методом товстих плівок (товщина плівок 80...110 мкм), то визначення адгезії покриття до підкладки методом склерометрії буде мати великі похибки. Отже для підвищення відтворюваності одержаних результатів випробування здійснювали обома методами. Випробування методами прямого відриву здійснювалися за умов, коли прикладене розривне зусилля було скеровано перпендикулярно до площі контакту, а в другому випадку зусилля спрямовувалось тангенціально до площі контакту (рис. 4.1). Для випробувань використовували ситал СЦ 90–1, яким зразки спаювали за двома режимами термічної обробки: ТО 1 — двох ступеневий відпал за температур 380 та 480 °С з витримкою за цих температур протягом 45 хв та ТО 2 — двох ступеневий відпал за температур 400 та 440 °С з витримкою за цих температур протягом 45 хв.

Для реалізації першого методу підкладки із сталі 40Х13 виготовляли у вигляді циліндричних зразків (рис. 4.1, а). Для реалізації другого методу – підкладки мали форму стрічок (рис. 4.1, б).



1 – підкладка; 2 – адгезив

Рисунок 4.1 – Загальний вигляд зразків для визначення нормальної (а) та тангенціальної (б) сил адгезії

Випробування на розрив проводили на універсальній машині UIT STM 010. Результати випробувань наведено в таблиці 4.1, за якими було визначено коефіцієнт відношення нормальної сили адгезії $F_{відр}^n$ до тангенціальної $F_{відр}^m$ за формулою:

$$k = \frac{F_{відр}^n}{F_{відр}^m} \quad (4.1)$$

Значеннями цього коефіцієнту опосередковано свідчили про адгезійну міцність нанесеного покриття, що дало можливість оптимізувати режими їх нанесення. Зокрема, для зразків, виготовлених за режимом «ТО 1» значення

коефіцієнту k змінюється від 2,8 до 4,5, тоді як за режимом «ТО 2» – в межах від 3,3 до 4,5. На відміну від покриттів отриманих за режимом «ТО1», де переважає адгезивний відрив, мікроструктура поверхні покриттів отриманих за режимом «ТО2» після випробувань володіє ділянками адгезивного (31–37%) та когезивного відриву (63–69 %) (Рис. 4.2). Це своєю чергою свідчить, що відпал за режимом «ТО 2» показує кращі адгезійні властивості покриттів, порівняно з режимом «ТО 1», оскільки відпал покриттів за температур, вищих від 460 °С призводить до утворення дендритної ліквіації і як наслідок утворення неоднорідних структур. Не бажано також проводити відпал за температур вищих 500 °С, оскільки за рахунок перегрівання скломатеріалу системи РbО–ZnO–В₂O₃ відбувається розтріскування покриттів [87].

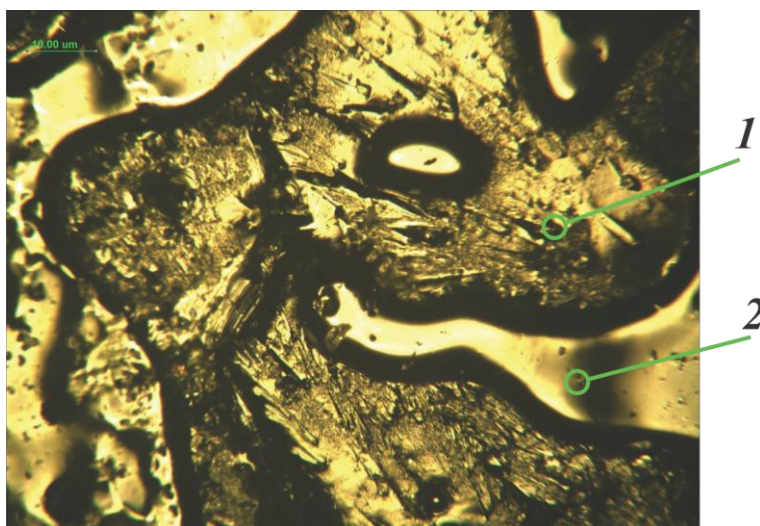
Таблиця 4.1

Результати випробувань на розрив

Найменування величини	Режим «ТО 1»		Режим «ТО 2»	
	Циліндричні зразки	Прямолінійні зразки	Циліндричні зразки	Прямолінійні зразки
Площа поверхні спаю S , мм ²	1779	3059,6	1779	2816,5
Сила розриву F , Н	870,0 (±24,1)	433,3 (±8,1)	5070,0 (±101,6)	2115,0 (±51,0)
$\sigma = F/S$, Па·10 ³	489	141,3	2849,6	750,9
Похибка вимірювань, %	2,7	1,8	2,0	2,4

Слід також зазначити, що для обох режимів термічної обробки відбувається кристалізація внаслідок чого температура розтікання ситалу зростає від 380 до 520 °С, тому експлуатаційна надійність такого покриття збільшується до 400 – 480 °С. Отже, оптимізація технологічного режиму

формування склокристалічних покриттів перед усім передбачає моніторинг стабільності одержаної мікроструктури (співвідношення між кристалічною та аморфною складовими) та оцінка адгезійної міцності покриття до підкладки. За таких умов формуються якісні діелектричні покриття з високими електрофізичними властивостями [91].



1 — ділянка когезивного відриву; 2 — ділянка адгезивного відриву

Рисунок 4.2 – Мікроструктура поверхні відриву покриттів отриманих за режимом «ТО2»

Дослідження адгезії склокристалічних покриттів методом склерометрії проводили залежно від параметрів шорсткості поверхні підкладок. Для синтезу покриття на основі СЦ 100–1 попередньо підготовлено підкладки зі сталі 40Х13 з різними показниками шорсткості: S1 – автоматичне шліфування ($R_z = 5,108$ мкм); S2 – електролітичне травлення ($R_z = 5,148$ мкм); S3 – ручне шліфування ($R_z = 4,002$ мкм). Товщина синтезованих покриттів становила 80–110 мкм.

Відносні площі подряпин та відколів отриманих після випробувань покриттів методом склерометрії розраховували з використанням програмного забезпечення ImageJ (Рис. 4.3) залежності від виду обробки поверхні підкладки. Оскільки коефіцієнт адгезії HSC немає розмірності, то площу відколів та подряпин визначали в умовних одиницях (у.о.). Коефіцієнт адгезії HSC

розраховували за відношенням площі подряпини S_n (area 2) до площі відколювань навколо неї S_B (area 1) за формулою 2.1:

$$HSC_1 = \frac{S_n}{S_n + S_B} = \frac{12960 \text{ y.o.}}{12960 \text{ y.o.} + 71788 \text{ y.o.}} = 0,153;$$

$$HSC_2 = \frac{10768}{10768 + 80520} = 0,118;$$

$$HSC_3 = \frac{13004}{13004 + 56298} = 0,188.$$

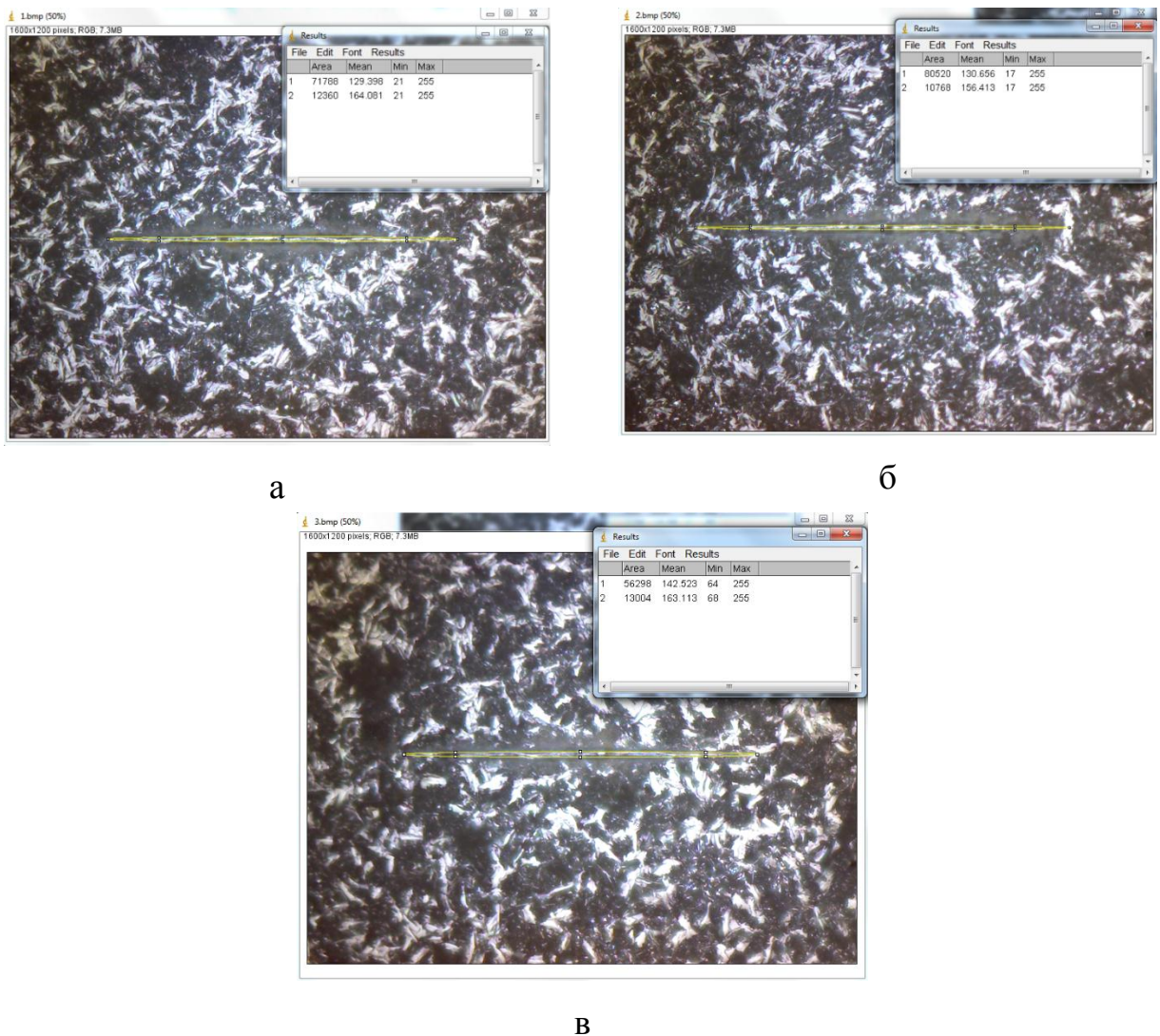


Рисунок 4.3 – Розрахунок площ відколювання та подряпин отриманих методом склерометрії на поверхні покриття СЦ 100–1 залежно від виду обробки поверхні підкладки: а — автоматичне шліфування (S1); б — електролітичне травлення (S2); в — ручне шліфування (S3)

Встановлено, що найбільшим коефіцієнтом адгезії HSC володіють покриття отримані на підкладках, поверхня яких оброблена шліфуванням. Після обох видів шліфування отримуємо розвинений рядковий мікрорельєф поверхні з високими показниками шорсткості $Rz = 4\text{--}5$ мкм, що забезпечує міцне зчеплення із нанесеним покриттям. В той же час, на підкладках отриманих методами шліфування, показники адгезійної міцності відрізняються залежно від напрямку розташування подряпування. На відміну від цього, склокристалічні покриття отримані на підкладках з протравленою поверхнею (S2) володіють меншим коефіцієнтом адгезії HSC, на величину якого не впливає напрям подряпування.

4.2 Мікромеханічні властивості покриттів СЦ 90–1, СЦ 100–1, СЦ 88 та СЦ 90

Елементний склад, структура, фазовий стан та рівень дефектності сформованого шару впливатимуть на рівень його мікромеханічних характеристик [92]. Оскільки зміна параметрів топографії поверхні підкладок впливає на адгезійну міцність покриття, то цілком вірогідно, що відбувається також вплив на значення мікромеханічних властивостей, зокрема за рахунок зміни рівня дефектності покриття [93].

З використанням методики мікроіндентування [94] встановили, як впливатимуть параметри шорсткості поверхні підкладок на рівень мікротвердості за Меєром та модуль Юнга (табл. 4.2). Найбільшими значеннями мікротвердості за Меєром та модулем Юнга володіють покриття синтезовані на поверхні шліфованих підкладок. Покриття отримані на протравленій поверхні підкладок, володіють відносно низькими значеннями модуля Юнга та мікротвердості Меєра, які становлять 64, 85 ГПа та 4,98 відповідно. Це вказує на знижену дефектність структури в об'ємі покриттів, отриманих на однорідних підкладках після їх травлення [86].

Таблиця 4.2

Значення мікротвердості за Меєром та модуля Юнга покриття СЦ 100–1 залежно від виду обробки та шорсткості поверхні підкладки

Вид обробки поверхні Підкладки	Мікротвердість за Меєром	Модуль Юнга, ГПа
Автоматичне шліфування ($R_z = 5,108$ мкм)	5,36 (12)	73,96 (34)
Електролітичне травлення ($R_z = 5,148$ мкм)	4,98 (08)	64,85 (28)
Ручне шліфування ($R_z = 4,002$ мкм)	5,62 (13)	71,60 (29)

Для покриття на основі СЦ 100–1, отриманого на поверхні підкладок після ручного шліфування (S3) досліджено зміну значень мікротвердості за Вікерсом залежно від прикладеного навантаження інденування (рис. 4.4). Зі збільшенням навантаження на інденатор мікротвердість покриття СЦ 100–1 зменшується в межах 2,81–2,57 ГПа.

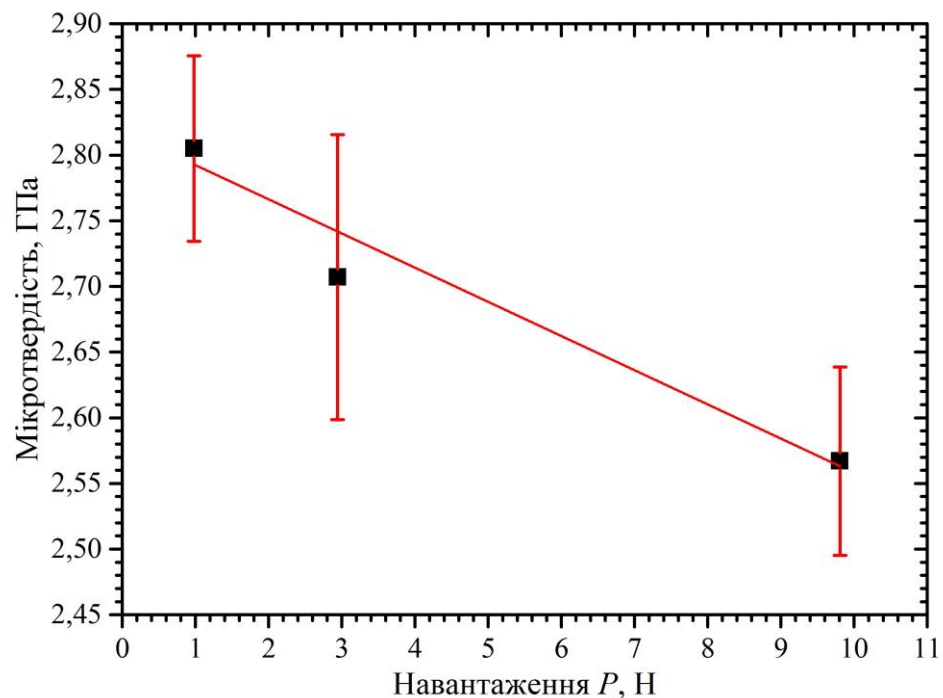


Рисунок 4.4 – Зміна мікротвердості покриття СЦ 100–1 залежно від навантаження під час інденування

Слід зазначити, що за навантаження 9,807 Н спостерігалось утворення тріщин, які поширювались від краю діагоналі відбитку від індентора (Рис. 4.5). Відсутність тріщин за менших навантажень свідчить про достатньо високі показники в'язкості руйнування покриття СЦ 100–1.

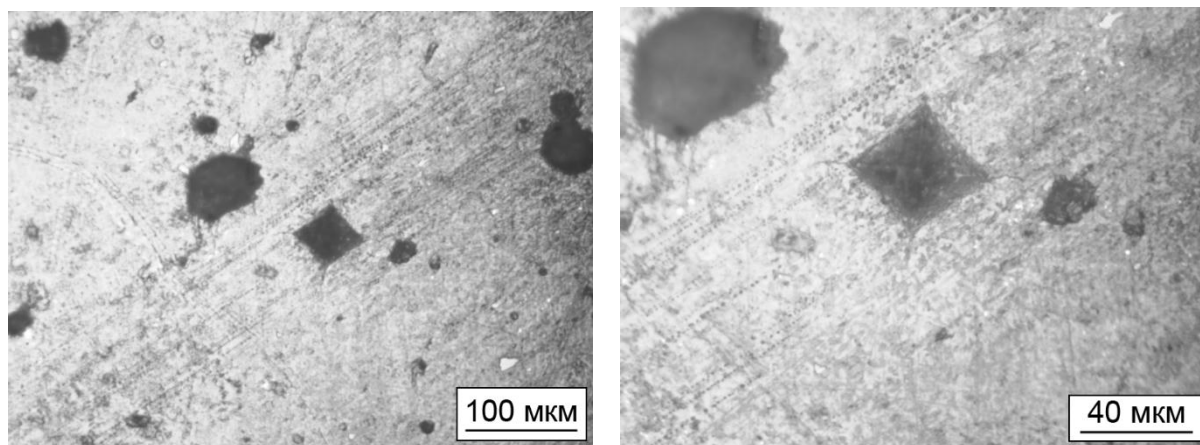


Рисунок 4.5 – Мікроструктура поверхні склокристалічного покриття СЦ 100–1 після індентування пірамідою Вікерса за навантаження 9,807 Н

Таким чином, на підкладках з високої неоднорідністю мікрорельєфу та шорсткістю поверхні (S1 та S3) отримуємо покриття з підвищеними характеристиками адгезійної міцності та мікротвердості, порівняно із покриттями нанесеними на підкладки після електролітичного травлення (S2). В той же час, адгезійна міцність покриттів на підкладках із шорсткістю S2 є рівномірною незалежно від напрямку накладання подряпин при випробуваннях методом склерометрії.

4.3 Прогнозування показників адгезійної міцності залежно від рівня вільної поверхневої енергії покриття та підкладок

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. Адже відомо, що рівень поверхневої енергії визначатиме адгезійні

властивості. Ця методика дозволяє встановити рівень сили зчеплення в системі «покриття-підкладка», якщо відома фактична площа контактування між ними [95].

Для прогнозування адгезійної міцності діелектричного покриття до підкладки досліджено топографію поверхні попередньо підготованих підкладок (п. 3.4) 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 речовин: вода, гліцерин, формамід, етилен гліколь, йодометан, бромонафтален [96]. На рисунку 4.6 наведена зміна кутів змочування для підкладок після різних обробок поверхні та синтезованих на них покриттів залежно від типу крапельної фракції речовини нанесеної на поверхню.

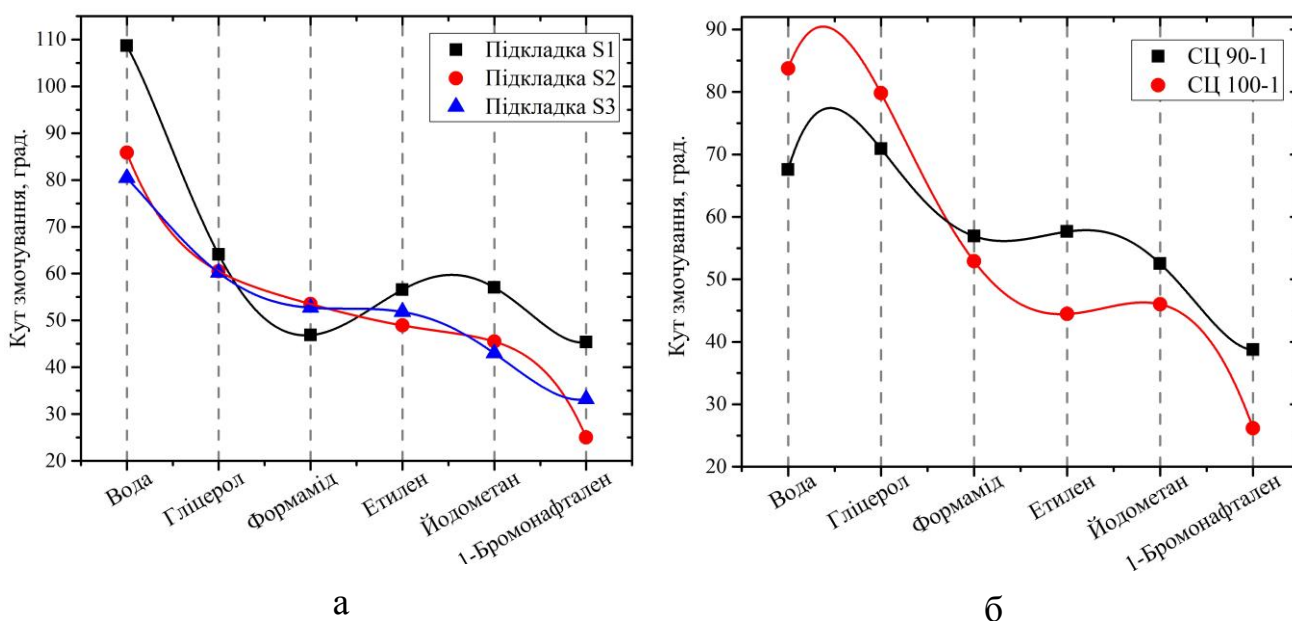


Рисунок 4.6 – Значення кутів змочування для підкладок після механічного шліфування S1, електролітичного травлення S2, ручного шліфування S3 (а) та покриттів СЦ 90-1, СЦ 100-1 (б) залежно від речовини краплі

Найбільшими усередненими значеннями кутів змочування володіють підкладки S1 та S2. Це свідчить про залежність кута змочування не тільки від фізико-хімічних властивостей краплі, але і від шорсткості та мікротопографії поверхні.

Зважаючи на низькі показники шорсткості поверхні синтезованих покриттів СЦ 100-1 та СЦ 90-1 порівняно із шорсткістю підкладки, кути змочування між нанесеними речовинами та поверхнею синтезованих покриттів є найменшими [86].

За зміною значень кута змочування з використанням 2-х методів розрахунку (п. 2.2.3) було встановлено значення складових вільної поверхневої енергії підкладок S1, S2, S3 та покриттів на основі склокристалічної системи PbO-ZnO-B₂O₃ (табл. 4.3). Перша методика розрахунку дала великий розкид експериментальних даних, за якими важко спрогнозувати фізико-механічні властивості досліджуваної поверхні. Згідно другого методу розрахунку найбільшими значеннями вільної поверхневої енергії володіють підкладки S1 та S2 (Рис. 4.7).

Таблиця 4.3

Значення складових вільної поверхневої енергії підкладок S1, S2, S3 та покриттів на основі склокристалічної системи PbO-ZnO-B₂O₃

Складові поверхневої Енергії		Енергія Ліфшица - ван дер Вальса γ^{LW} , (мДж/м ²)	Енергія електронів-акцепторів γ^+ , (мДж/м ²)	Енергія електронів-донорів γ^- , (мДж/м ²)	Сумарна поверхнева енергія γ^{tot} , (мДж/м ²)
СЦ 90-1	Метод 1	32,6	0,8	5,5	36,8
	Метод 2	27,9	0,0	21,6	29,5
СЦ 100-1	Метод 1	34,7	0,2	11,9	37,9
	Метод 2	27,6	0	36,2	27,6
S1	Метод 1	32,3	0,2	2,7	34,2
	Метод 2	34,8	1,4	4,8	39,9
S2	Метод 1	39,2	1,2	0,7	41,0
	Метод 2	36,9	2,5	1,1	40,2
S2	Метод 1	38,2	2,4	0,6	40,6
	Метод 2	34,9	7,4	0,4	38,2

Показники вільної поверхневої енергії для синтезованих на цих підкладках покриттів СЦ 90–1 та СЦ 100–1 є низькими та становлять 29,6 мДж/м² та 27,6 мДж/м² відповідно. Це підтверджує факт збільшення фактичної площі контакту поверхні із збільшенням їх шорсткості. Це своєю чергою збільшуватиме показники вільної поверхневої енергії, що відбиватиметься на адсорбційній складовій адгезії.

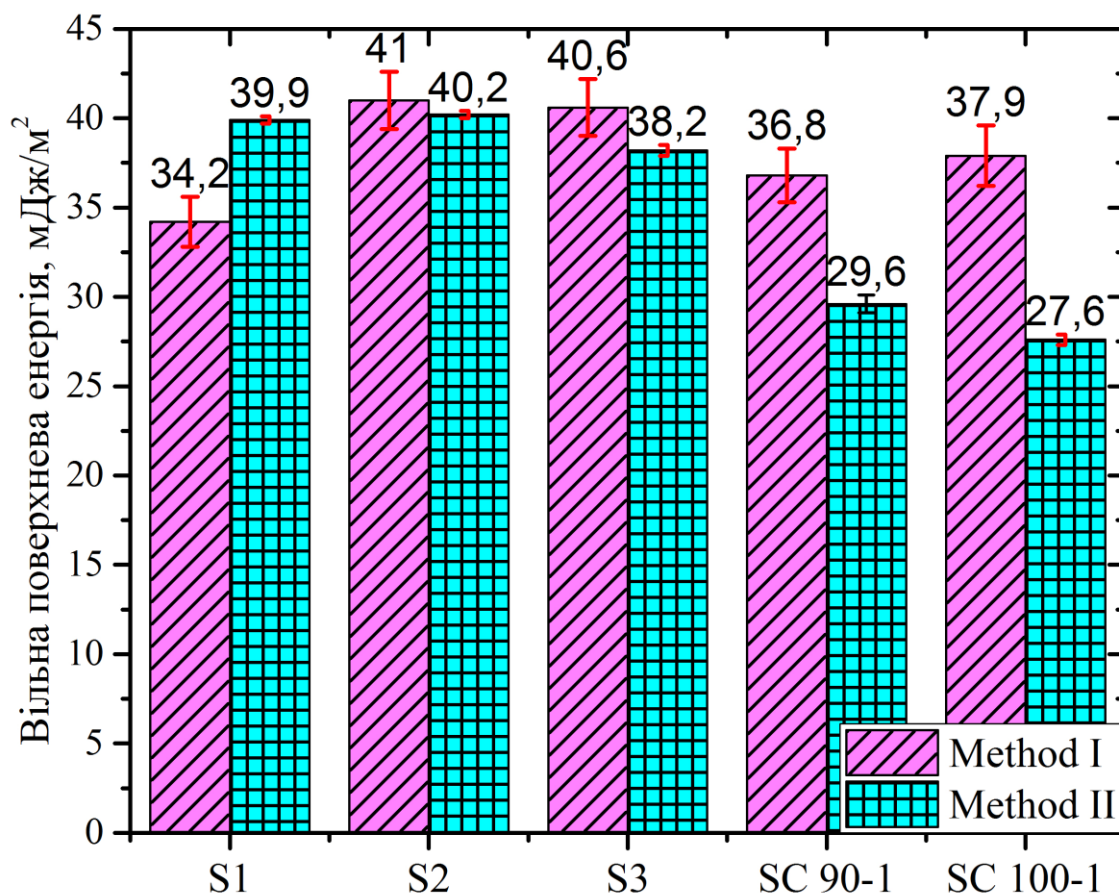


Рисунок 4.7 – Гістограма розподілу сумарної вільної поверхневої енергії підкладок S1, S2, S3 та покриттів СЦ 90-1, СЦ 100-1

Таким чином, утворення розвиненої структури поверхні підкладок отриманих методом поверхневого травлення забезпечуватиме максимальний рівень вільної поверхневої енергії за рахунок формування найбільшої площі контактування між нанесеним діелектричним шаром та підкладкою, що забезпечуватиме найкращий рівень однорідності зчеплення [86].

Значення вільної поверхневої енергії покриттів СЦ 90–1 та СЦ 100–1 є меншими порівняно із сталевими підкладками. Зважаючи на те, що шорсткість

поверхні покриттів є у 4–5 разів меншою, ніж шорсткість підкладок після механічної обробки, рівень їх вільної поверхневої енергії відрізняється незначно. Це забезпечуватиме хороший рівень адгезійної міцності до резистивного шару, який наноситиметься на їх поверхню

Встановлено співвідношення між значеннями мікротвердості за Мейером та модуля Юнга покриття СЦ 100–1 та рівнем вільної поверхневої енергії попередньо підготовлених підкладок (табл. 4.4). Збільшення вільної поверхневої енергії підкладок призводить до незначного зменшення мікротвердості покриття. Коливання рівня поверхневої енергії підкладок немає прямого впливу на зміну модуля Юнга, який в першу чергу залежить від співвідношення фрагментів нано- та мікроструктури сформованого покриття.

Таблиця 4.3

Значення мікротвердості за Меєром та модуля Юнга покриття СЦ 100–1 залежно від зміни вільної поверхневої енергії підкладок

Сумарна вільна поверхнева енергія γ^{tot} , (мДж/м ²)	Мікротвердість за Меєром	Модуль Юнга, ГПа
38,2	5,36 ($\pm 0,06$)	73,96 ($\pm 0,67$)
39,9	4,98 ($\pm 0,09$)	64,85 ($\pm 0,74$)
40,2	5,62 ($\pm 0,03$)	71,60 ($\pm 0,41$)

Покриття нанесене на підкладку, поверхня якої оброблена механічним шліфуванням, має найвищі значення модуля Юнга, оскільки ця підкладка найбільш неоднорідна за параметрами мікротопографії поверхні. Це призводить до утворення великої кількості центрів кристалізації під час синтезу функціональних покриттів і як наслідок утворення неоднорідної мікроструктури покриття з підвищеними характеристиками міцності. Розкид значень — 2,9 та 9,8 % для мікротвердості та модуля Юнга відповідно [86].

Проведені дослідження показали, що мікромеханічні властивості функціональних покриттів системи «сталь 40X13 – покриття PbO-ZnO-B₂O₃»

значною мірою залежать від мікротопографії та рівня шорсткості поверхні підкладок. Найкраща адгезійна міцність та найвищі значення модуля Юнга покриттів отримуються при їх нанесенні на неоднорідну за мікроструктурою та шорсткістю ($R_z = 5,108$ мкм) поверхню підкладки, одержаної після механічного шліфування. Покриття отримані на підкладках після ручного шліфування ($R_z = 4,002$ мкм) володіють вищими показниками мікротвердості, з одночасним зниженням Модуля Юнга. Синтез покриття на підкладках підготованих електролітичним травленням поверхні ($R_z = 5,148$ мкм) призводить до різкого падіння адгезійної міцності, мікротвердості та модуля Юнга, в результаті уодноріднення структури покриття.

4.4 Висновки до розділу 4

Встановлено умови формування діелектричних покриттів на основі склокристалічної системи $PbO-B_2O_3-ZnO$ (порошки ситалоцементів марок СЦ 100-1, СЦ 90-1, СЦ 88 та СЦ 90) з високими показниками адгезійної міцності до підкладки зі сталі 40X13:

1. Методами прямого відриву та зсуву встановлено, що відпал досліджених покриттів за температур вищих від 460 °C призводить до зменшення їх адгезійної міцності відносно підкладки за рахунок утворення неоднорідної дендритної будови.
2. Методом склерометрії встановлено, що найвищими коефіцієнтом адгезії $HSC = 0,153-0,188$ володіють склокристалічні покриття, синтезовані на підкладках після механічного чи ручного шліфування ($R_z = 4-5$ мкм). В той же час покриття на підкладках з протравленою поверхнею ($R_z = 5$ мкм) характеризується меншим коефіцієнтом адгезії $HSC = 0,118$.
3. Встановлено закономірності впливу мікротопографії поверхні підкладок на мікромеханічні властивості діелектричних покриттів. Найбільшою мікротвердістю за Меєром ($5,36-5,62$) та вищим модулем Юнга ($71,6-73,96$ ГПа) характеризуються покриття, синтезовані на

шліфованих підкладках. Покриття синтезовані на протравленій поверхні підкладок володіють меншими значеннями модуля Юнга (64,85 ГПа) та мікротвердості за Меєром (4,98) в результаті зменшення дефектності їх структури.

4. Встановлено, що максимальний рівень вільної поверхневої енергії підкладок забезпечується за рахунок формування найбільш уоднорідненої фактичної площі контакту з нанесеним діелектричним покриттям. В той же час, вільна поверхнева енергія таких покриттів змінюється в інтервалі 27,57–29,55 мДж/м².

РОЗДІЛ 5

ТЕПЛОВІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ
ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ МАРОК
СЦ 90–1, СЦ 100–1, СЦ 88 та СЦ 90

5.1 Теплові властивості синтезованих покриттів

Функціональні покриття на основі склокристалічної системи $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ наносили на поверхню сталі 40X13 за технологією товстих плівок. [1, 66] Оскільки ця система оксидів відноситься до легкоплавких склокристалічних цементів можуть виникнути сумніви щодо можливості застосування його в якості ізолюючого покриття ПНЕ, що експлуатується за підвищених температур. Але ситалоцементи позбавлені недоліків, якими володіють традиційні аморфні скляні матеріали на основі чистих оксидів. Після розтікання за поверхнею під час нанесення та наступної кристалізації в таких покриттях утворюється практично повністю кристалічна структура, типова для ситалу. В результаті фазових перетворень їх стійкість до високих температур різко збільшується та визначається не фізичними властивостями вихідного скломатеріалу, а температурою ліквідус кристалічного матеріалу [87].

5.1.1 Диференційний термічний аналіз підкладок та покриттів на основі
СЦ 90–1, СЦ 100–1, СЦ 88 та СЦ 90

Для покращення гомогенності кристалічної структури покриття проведено оптимізацію режимів термічної обробки. Значення температури склоутворення t_1 , кристалізації t_2 та тривалість витримки за цих температур встановлювали експериментально з використанням методик високотемпературної мікроскопії та диференціального термічного аналізу фракцій вихідного порошку. Методика проведення експерименту докладно описана у підпункті 2.2.4

В результаті проведення ДТА отримано температурні залежності теплового потоку вихідних порошоків для синтезу склокристалічних покриттів:

СЦ 90–1, СЦ 100–1, СЦ 88, СЦ 90 (Рис 3.1). Встановлено, що процес склоутворення супроводжується незначним та короткочасним ендотермічним ефектом. Внаслідок кристалізації скломатеріалу на діаграмах теплового потоку спостерігали значне виділення теплової енергії. Температури термічної обробки визначали залежно від кута нахилу кривої теплового ефекту, який вказував на фазові перетворення у покриттях внаслідок виділення чи поглинання теплової енергії [97].

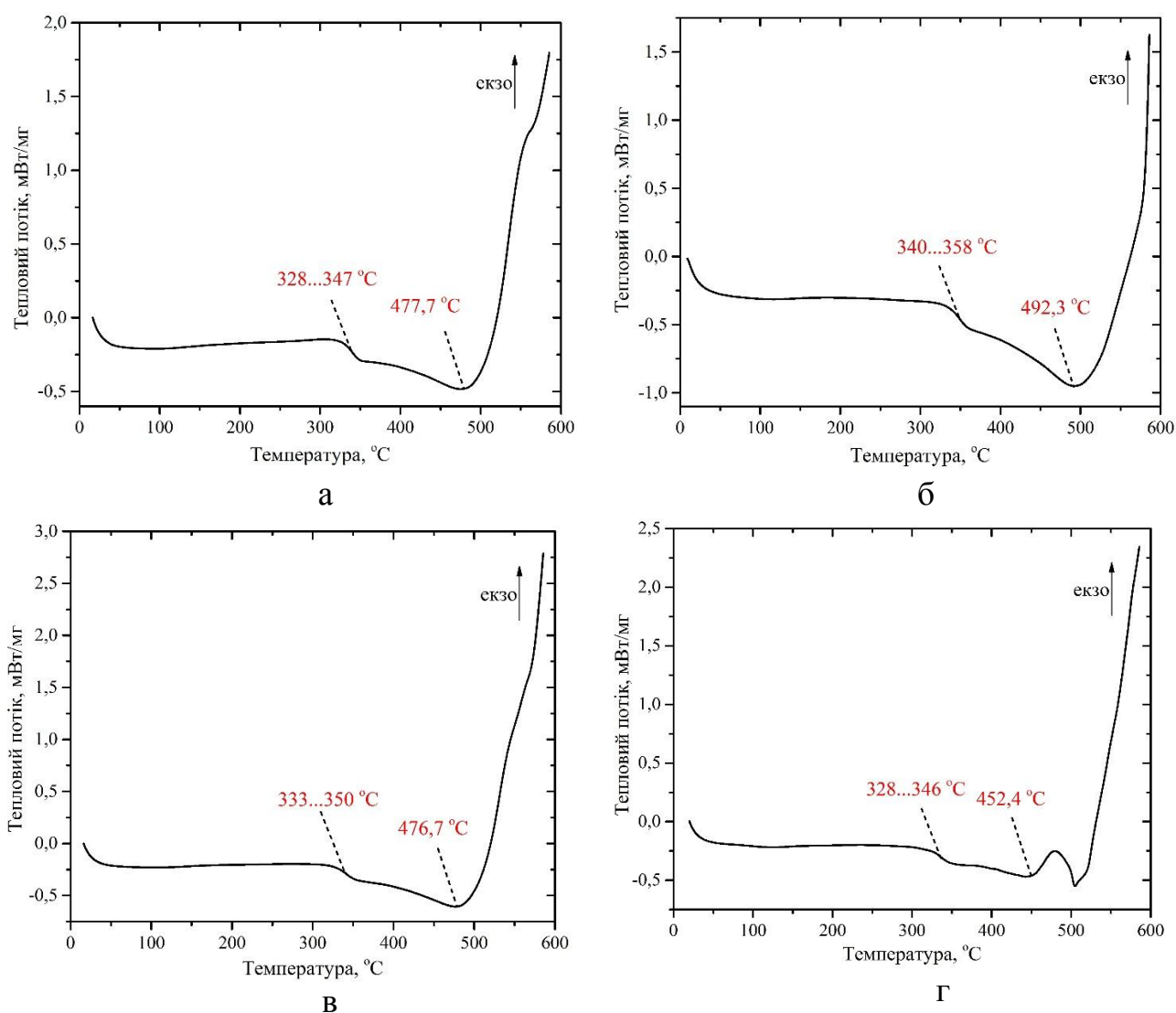


Рисунок 5.1 – Діаграма зміни теплового потоку покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок: а – СЦ 90–1; б – СЦ 100–1; в – СЦ 88; г – СЦ 90

Процес термічної обробки розпочинали з нагрівання від кімнатної температури. Для кожної з наведених марок порошок ситалоцементів були

встановлені температури максимального росту центрів кристалізації (склоутворення) та температури максимальної лінійної швидкості росту кристалів (кристалізація), які наведено у таблиці 5.1. Для уодноріднення покриття температуру склоутворення підвищували на 15 – 20 °С. Тривалість ізотермічної витримки, швидкість нагрівання та охолодження встановили експериментально.

Як показали дилатометричні вимірювання, 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.

Таблиця 5.1

Режими термічної обробки покриттів на основі склокристалічної системи
PbO–B₂O₃–ZnO

Маркування	Режим термічної обробки			
	Температура склоутворення t_1 , °С	Витримка за температури склоутворення $\tau_2 - \tau_1$, хв.	Температура кристалізації t_2 , °С	Витримка за температури кристалізації $\tau_2 - \tau_1$, хв.
СЦ 100–1	378	45	492,3	60
СЦ 90–1	367	45	477,7	60
СЦ 88	370	20	476,7	45
СЦ 90	366	30	452,4	45

Як вже відзначалося раніше в якості підкладок для ізоляційних покриттів обрано матеріали з мінімальними показниками теплового розширення (сталь 40Х13) та з високими показниками тепловіддачі (сплав АМг2), в яких не відбуватимуться фазові перетворення в інтервалі робочих

температур нагрівного елемента. Для підтвердження коректності вибору матеріалу підкладок досліджено вплив температури нагрівання на зміну значень їх відносного теплового розширення (рис. 5.2)

Підкладки зі сплаву АМг2 володіють відносно високими показниками теплового розширення. Синтез склокристалічних покриттів на основі РbО–ZnO–B₂O₃ на підкладках зі сплаву АМг2 призводить до їх відшарування в процесі експлуатації внаслідок відносно великої різниці між значеннями їх коефіцієнтів лінійного розширення, що не дозволить формувати діелектричні та резистивні шари одразу на поверхні радіатора ПНЕ [82].

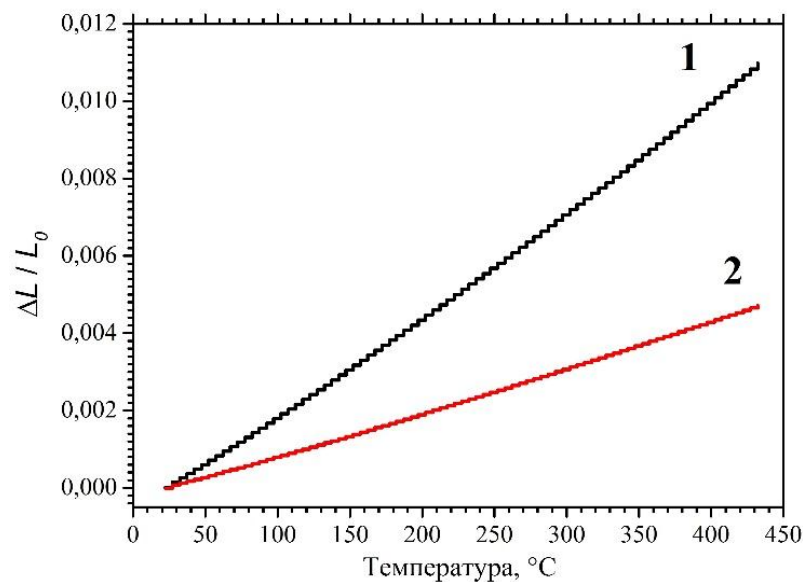


Рисунок 5.2 – Температурні залежності відносного теплового розширення підкладок із алюмомагнієвого сплаву АМг2 (1) та нержавіючої сталі 40Х13 (2)

З огляду на вище наведену аргументацію для нанесення склокристалічних покриттів обрано підкладки зі сталі 40Х13, яка порівняно із сплавом АМг2 володіє меншими значеннями теплоємності, натомість ТКЛР знаходиться в межах похибки та відповідає значенням ТКЛР синтезованих покриттів ($95 \pm 8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) [65].

5.1.2 Дослідження теплопровідності, теплоємності та температуропровідності функціональних покриттів ПНЕ

Як було зазначено у розділі 1.2, для виготовлення ПНЕ на підкладці з високою механічною міцністю необхідно сформувати якісний діелектричний шар з високою діелектричною проникністю, теплопровідністю, температуропровідністю та теплоємністю.

Для порівняльної оцінки теплофізичних властивостей використано синтезовані раніше функціональні ізоляційні покриття ПНЕ на основі сполук AlN, MgO (магнетронне розпилення) [93,99] та склокристалічні покриття на основі системи PbO–ZnO–B₂O₃, леговані сполуками BaO, Al₂O₃ та SiO₂ (шлікерний метод). Як було показано в працях [39–41,65] ці матеріали при правильно проведеному технологічному процесі нанесення на підкладку володіють високими ізоляційними властивостями.

Для оцінювання здатності нанесених ізоляційних покриттів проводити тепло від резистивного шару до підкладки, що прикріплена до радіатора, нами досліджено їх питому теплоємність C_p . Зі збільшенням температури питома теплоємність C_p покриттів як на основі сполук AlN та MgO, так і на основі склокристалічного матеріалу збільшується. Але значення C_p підкладки зі сплаву AMg2 суттєво вищі від таких для покриття на основі оксиду MgO (Рис. 5.3). Тому використання оксиду магнію в якості функціонального шару нагрівного елемента порівняно з нітридом алюмінію, менш ефективно через більші втрати теплової енергії при її передачі від покриття до підкладки. Цей ефект посилюється в результаті того, що діелектричні покриття на основі MgO характеризуються великою кількістю дефектів мікроструктури та низькою адгезійною міцністю [95].

Дослідження питомої теплоємності C_p системи «підкладка 40X13 – покриття PbO–ZnO–B₂O₃» показало, що сформовані діелектричні покриття практично не впливають на здатність передачі теплової енергії та повторюють властивості підкладки (рис. 5.4). Отже використання саме склокристалічного матеріалу в якості ізоляційного шару дозволить отримати більш ефективний та якісний ПНЕ з рівномірним нагріванням поверхні підкладки 40X13 та відносно малими втратами тепла при цьому.

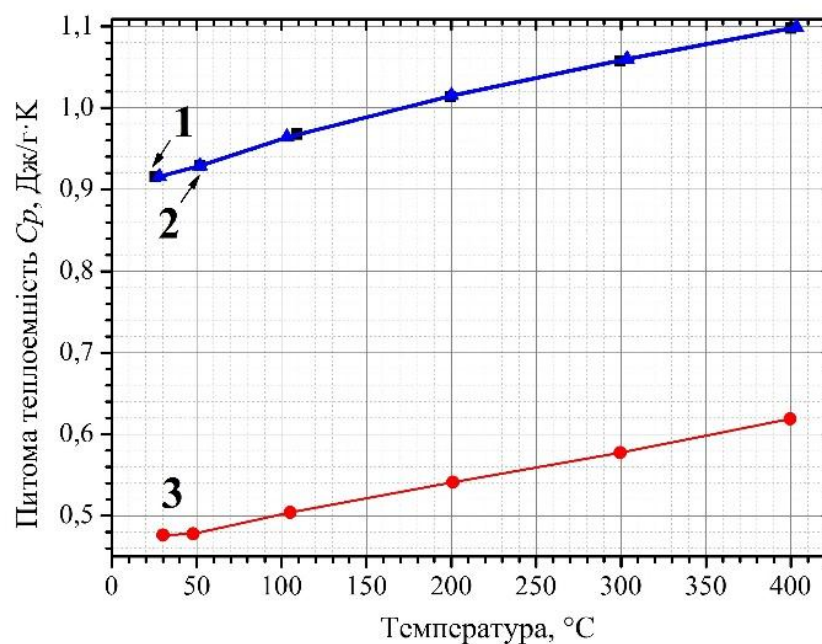


Рисунок 5.3 – Характер зміни питомої теплоємності покриттів AlN (2) та MgO (3) на підкладках з алюмомагнієвого сплаву АМг2 (1) залежно від температури

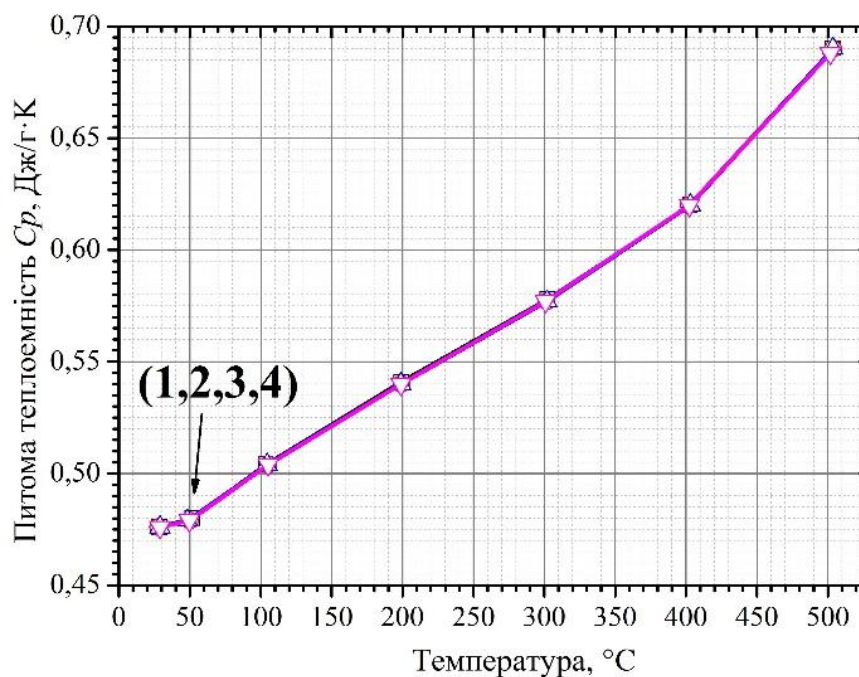


Рисунок 5.4 – Характер зміни питомої теплоємності покриттів на основі ситалоцементів СЦ 90–1 (2), СЦ 100–1 (3), СЦ 88 (4) на підкладках з нержавіючої сталі 40Х13 (1) залежно від температури

Для порівняння термокінетичних властивостей діелектричних покриттів та підкладок на яких вони нанесені, досліджено температуропровідність та теплопровідність в інтервалі температур 0...500 °С.

Як видно з наведених експериментальних даних велика неоднорідність значень теплопровідності та температуропровідності між покриттями AlN/MgO та підкладкою зі сплаву АМг2 (Рис. 5.5) викликає появу структурних дефектів під час циклів «охолодження-нагрівання» поверхні. Це відповідно призведе до зменшення коефіцієнту корисної дії ПНЕ та погіршення його експлуатаційних властивостей в наслідок вірогідності відшаровування нанесених покриттів [98].

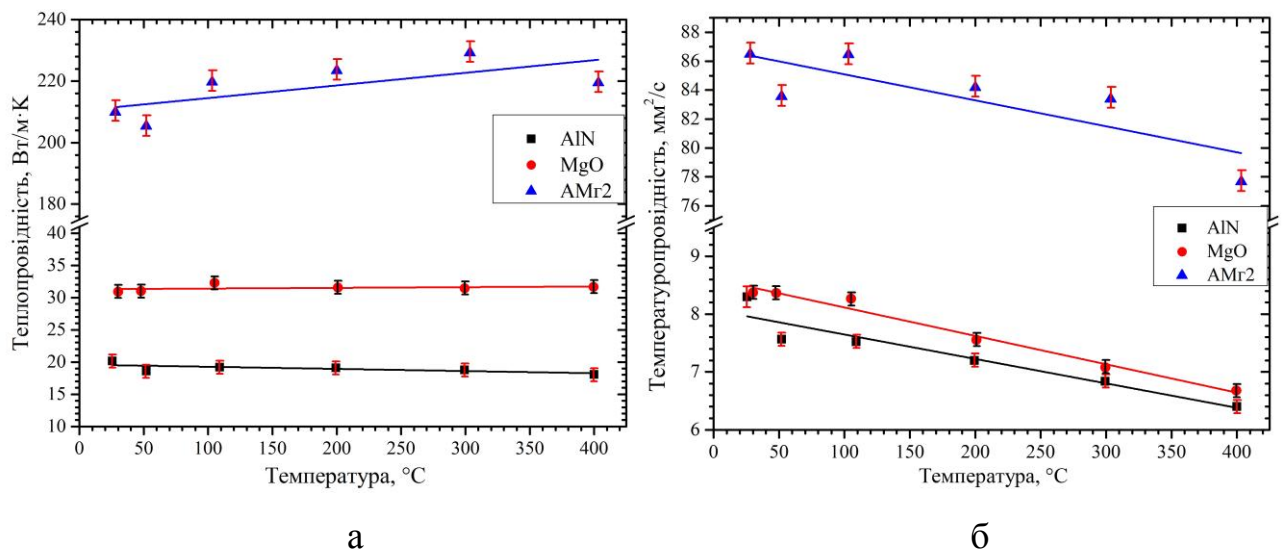


Рисунок 5.5 – Температурні залежності теплопровідності (а) та температуропровідності (б) підкладки зі сплаву АМг2 та покриттів на основі AlN та MgO отриманих методом магнетронного розпилення

Досліджено температурні залежності теплопровідності (рис. 5.6) та температуропровідності (рис. 5.7) склокристалічних покриттів СЦ 90–1, СЦ 100–1, СЦ 88, СЦ 90, синтезованих на підкладках зі сталі 40Х13 та сплаву АМг2 [98–100].

У діелектриках теплопровідність має виключно фоновий характер, тому за нормальної температури її значення у десятки разів менша, ніж електронна теплопровідність. Однак отримання кристалічної структури діелектричного

матеріалу на основі склокераміки системи $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ призвело до часткового її упорядкування. Це в свою чергу забезпечує збільшення значень теплопровідності та температуропровідності синтезованих покриттів, та наближує їх за властивостями до матеріалу підкладки зі сталі 40X13.

Значення температуропровідності та теплопровідності покриттів на основі склокристалічної системи $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ практично не змінюються в інтервалі температур 25–500 °С [98]. Це вказує на відсутність фазових перетворень або виникнення дефектів мікроструктури, що своєю чергою забезпечуватиме високу експлуатаційну надійність діелектричного шару плоского нагрівного елемента за високих температур [89].

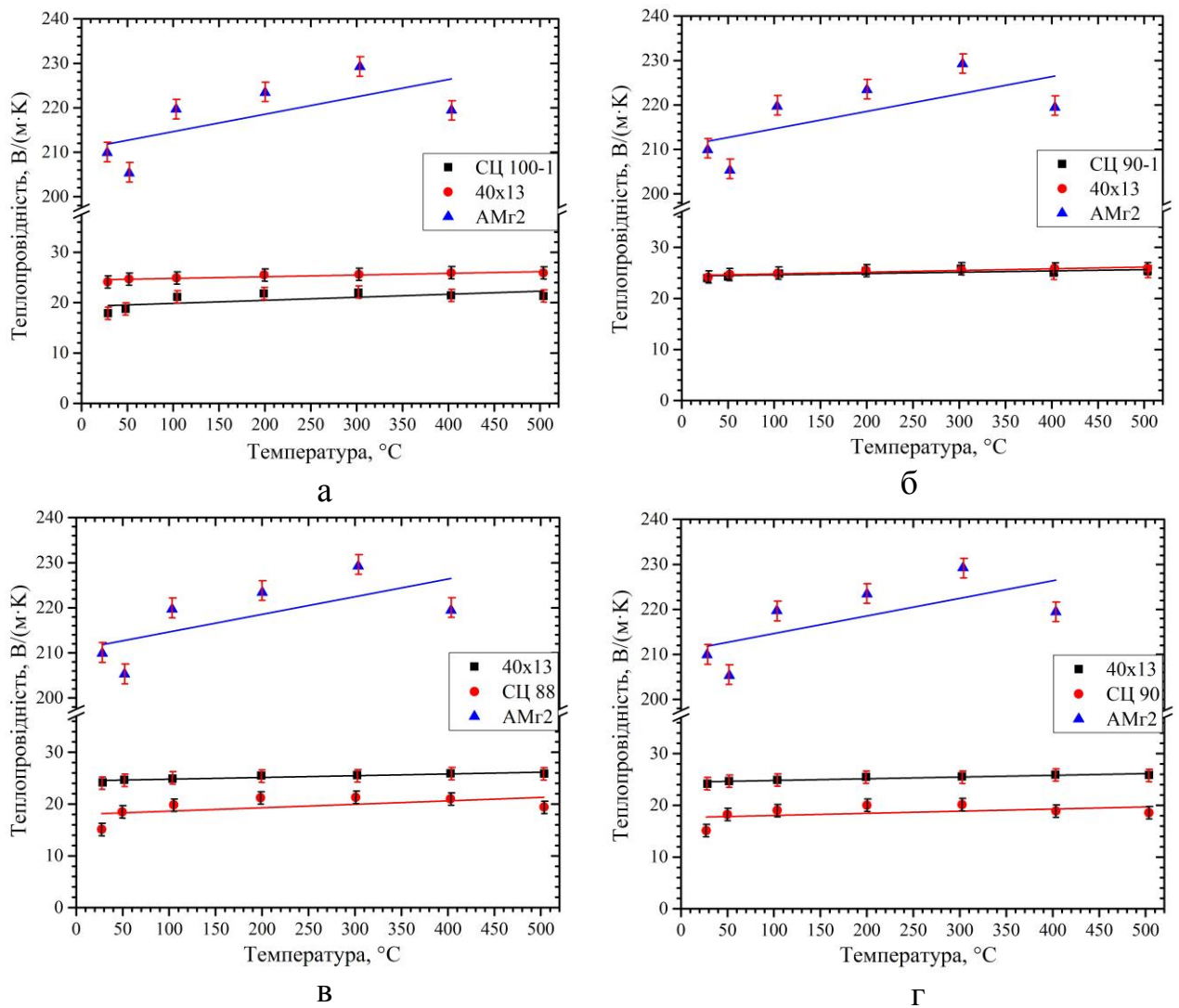


Рисунок 5.6 – Температурні залежності теплопровідності підкладок зі сталі 40X13, сплаву АМг2 та покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок: а – СЦ 100–1; б – СЦ 90–1; в – СЦ 88; г – СЦ 90

Покриття на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 90–1, СЦ 100–1, СЦ 88, СЦ 90, сформовані шлікерним методом, характеризуються відповідністю значень питомої теплопровідності та температуропровідності з підкладкою зі сталі 40Х13 порівняно з підкладкою зі сплаву АМг2. Це забезпечить стабільність передачі тепла від резистивного шару через діелектричний до матеріалу підкладки ПНЕ. Відповідно збільшиться ефективність роботи такого нагрівача через зменшення втрат теплової енергії під час нагрівання або термоциклювання.

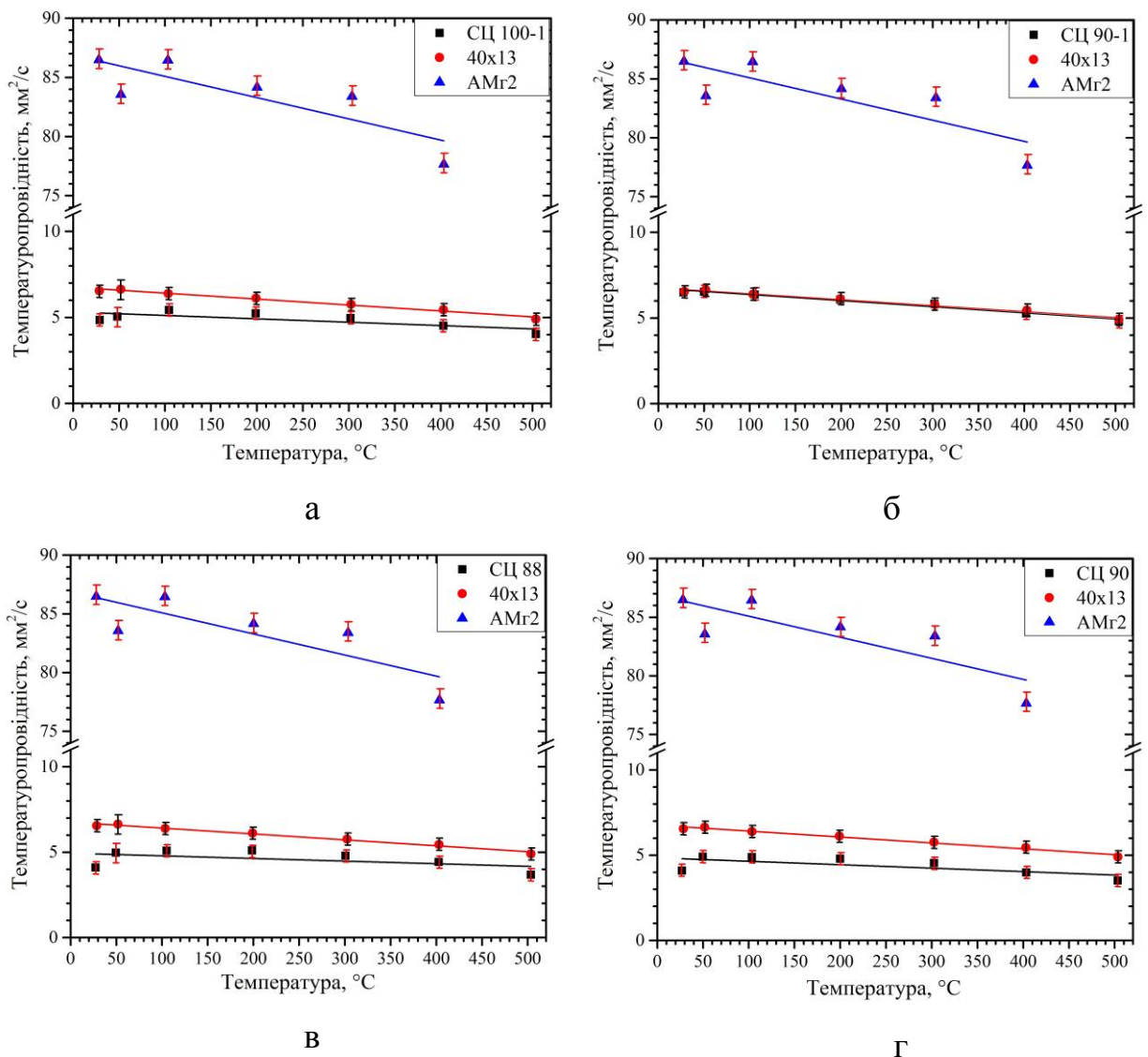


Рисунок 5.7 – Температурні залежності температуропровідності підкладок зі сталі 40Х13, сплаву АМг2 та покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок: а – СЦ 100–1; б – СЦ 90–1; в – СЦ 88; г – СЦ 90

Отже, як нами показано обидва методи нанесення дозволяють отримати якісні за структурою та адгезією до підкладки діелектричні покриття [77,88]. В той же час теплофізичні властивості ізоляційних шарів, синтезованих магнетронним розпиленням, відрізняються від аналогічних характеристик підкладки із сплаву АМг2. Це суттєвий недолік, який буде погіршувати експлуатаційні властивості нагрівних приладів. Окрім цього даний метод рекомендовано для налагодження дрібносерійного виробництва.

Використання в якості матеріалу підкладки ПНЕ сталі 40Х13 із нижчою тепловіддачею та меншим тепловим розширенням в парі із склокристалічними покриттями на основі системи $PbO-ZnO-B_2O_3$ дозволить суттєво збільшити термін експлуатації нагрівного приладу в цілому. Даний метод більш економічний і що особливо важливо — може бути використаний для багатосерійного виробництва діелектричних шарів плоских нагрівних елементів.

5.2 Електрофізичні властивості синтезованих покриттів

Для прогнозування ефективності та безпечності використання діелектричних покриттів ПНЕ на основі склокристалічної системи $PbO-ZnO-B_2O_3$ досліджено їх електричну міцність, та встановлені температурні залежності питомого опору та коефіцієнту діелектричних втрат

5.2.1 Дослідження електричної міцності синтезованих покриттів

Однією з основних характеристик ізоляційних покриттів є їхня електрична міцність. Визначення електричної міцності E_{np} при змінному (частота 50 Гц) і постійному струмі проводиться згідно ГОСТ 6433.3–71 для твердих електроізоляційних матеріалів. Товщина синтезованих покриттів становила 60–105 мкм.

Значення напруги пробою покриттів системи $PbO-ZnO-B_2O_3$, визначені при змінному струмі, змінюються в інтервалі 1850...1340 кВ (рис. 5.8). Похибка вимірювань не перевищувала 2 %. Видно, що найкращими ізоляційними

властивостями за параметром електричної міцності володіють покриття на основі ситалоцементів марок СЦ 90–1 та СЦ 100–1. Зі збільшенням в структурі покриття вмісту оксиду барію більше 2 % та відсутність оксиду алюмінію призводить до зменшення значень пробивної напруги. Це пояснюється збільшенням об'ємної частки пор в синтезованих покриттях внаслідок неповної сублимації органічних розчинників під час термічної обробки покриттів.

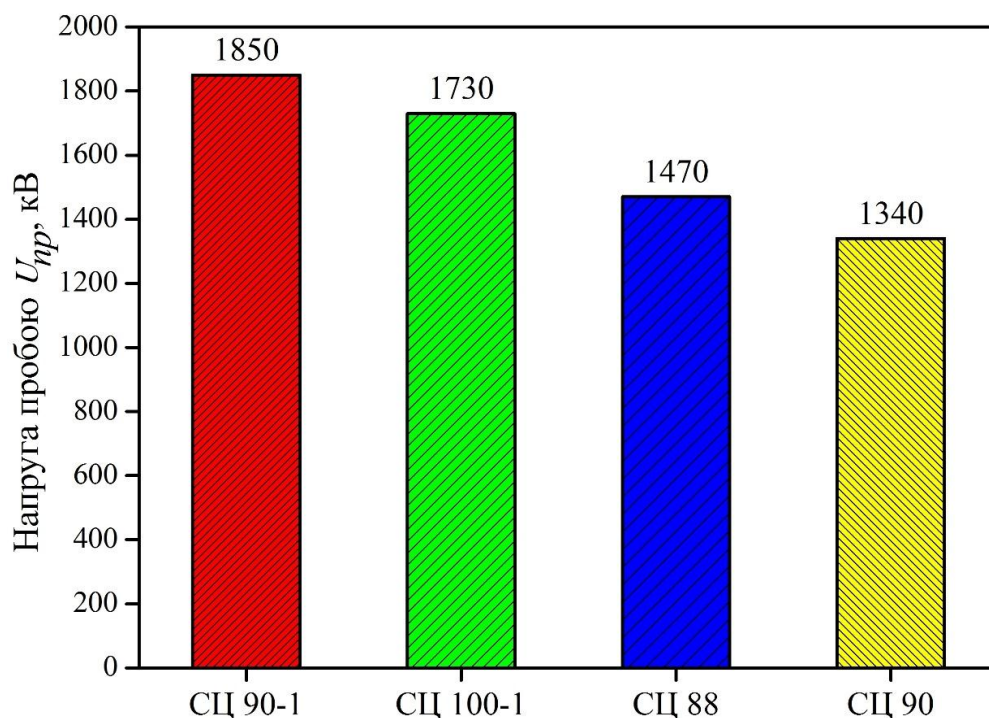


Рисунок 5.8 – Напруга пробою функціональних склокристалічних покриттів на основі ситалоцементів марок СЦ 90–1, СЦ 100–1, СЦ 88 та СЦ 90

Для оцінки впливу товщини шарів на ізоляційні властивості ПНЕ досліджено напругу пробою синтезованих покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 90–1 та СЦ 100–1. 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 (рис. 5.9). Однак подальше збільшення товщини покриттів призводить до їх окрихнення та відшаровування від підкладки.

Основним параметром, за яким оцінюють надійність електроізоляційних покриттів в електротехніці є їх електрична міцність (діелектрична міцність).

Розрахунки електричної міцності синтезованих покриттів проводили за формулою 2.10.

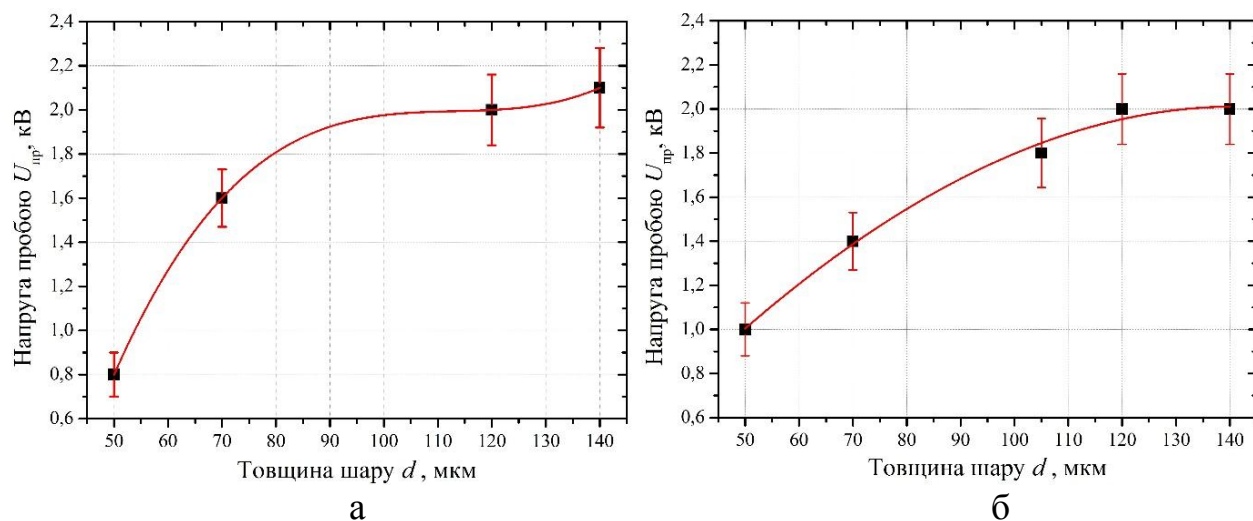


Рисунок 5.9 – Залежність напруги пробую від товщини синтезованих покриттів: а – СЦ 90-1; б – СЦ 100-1.

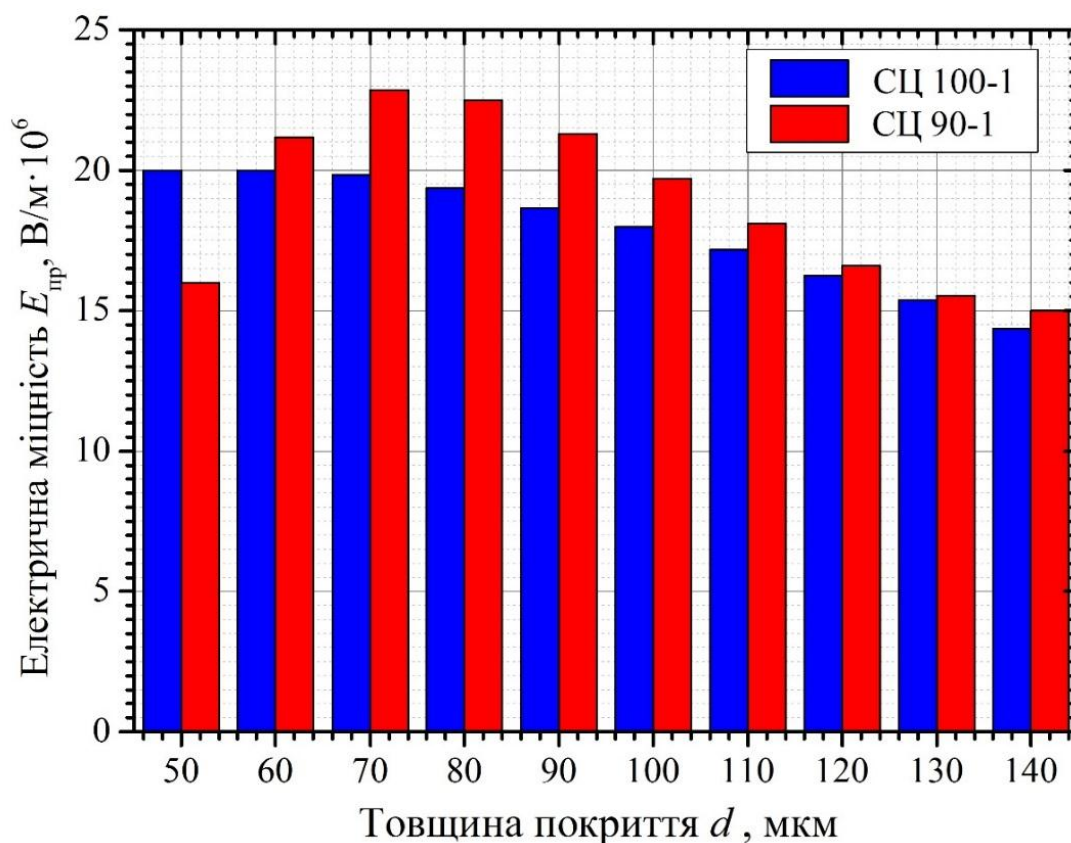


Рисунок 5.10 – Електрична міцність покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 90-1 та СЦ 100-1

Значення електричної міцності покриттів на основі ситалоцементів марок СЦ 90–1 та СЦ 100–1 зменшуються із збільшенням їх товщини (рис. 5.10). Найвищими ізоляційними характеристиками володіють функціональні шари товщиною 60–90 мкм. Покриття СЦ 90–1 у порівнянні із СЦ 100–1 володіє вищими показниками електричної міцності, що пояснюється зменшенням пористості покриття на основі склокристалічної системи $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ внаслідок легування її у невеликих кількостях оксидом барію [89].

5.2.2 Дослідження діелектричних характеристик та питомого опору синтезованих покриттів

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 °C/хв в діапазоні температур 20 – 300 °C. Електропровідність та питомий опір сформованих покриттів дослідили також за змінного струму.

Відомо, що діелектричні втрати спричиняють нагрівання діелектрика, що може призвести до прискореного старіння або до теплового пробою, особливо якщо діелектричні втрати пов'язані з електропровідністю. Таким чином, при виборі матеріалу в процесі конструювання ПНЕ необхідно оцінити діелектричні втрати, що можуть мати місце за даних конкретних умов експлуатації. Крім того, діелектричні втрати є індикатором зміни мікроструктури діелектрика.

У всіх матеріалах в досліджуваному діапазоні частот ($10^2 - 10^5$ Гц) тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg } \delta$ зменшується за гіперболічним законом в інтервалі від 0,35 до 0,0001 (Рис. 5.11). Крім цього при низьких частотах в інтервалі температур 20 – 300 °C спостерігали тенденція до утворення максимумів та мінімумів у значеннях $\text{tg } \delta$ зі зростанням температури, що вказує на присутність механізму релаксаційної поляризації діелектрика за рахунок зміни полярності носіїв струму на границях структурних дефектів (пор).

Збільшення інтенсивності релаксаційних процесів у покриттях на основі порошків СЦ 90 та СЦ 88 свідчить про збільшення кількості заряджених частинок на границях розділу між основним матеріалом покриття та структурними дефектами. Цей фактор опосередковано свідчить про зростання об'ємної частки пор в структурі синтезованих покриттів. Збільшення кількості дефектів покриттів на основі порошків СЦ 90 та СЦ 88 можна пояснити зменшенням температурного інтервалу між початком процесу склоутворення (t_1) та процесом кристалізації (t_2) внаслідок відсутності в їх складі тугоплавкого оксиду Al_2O_3 .

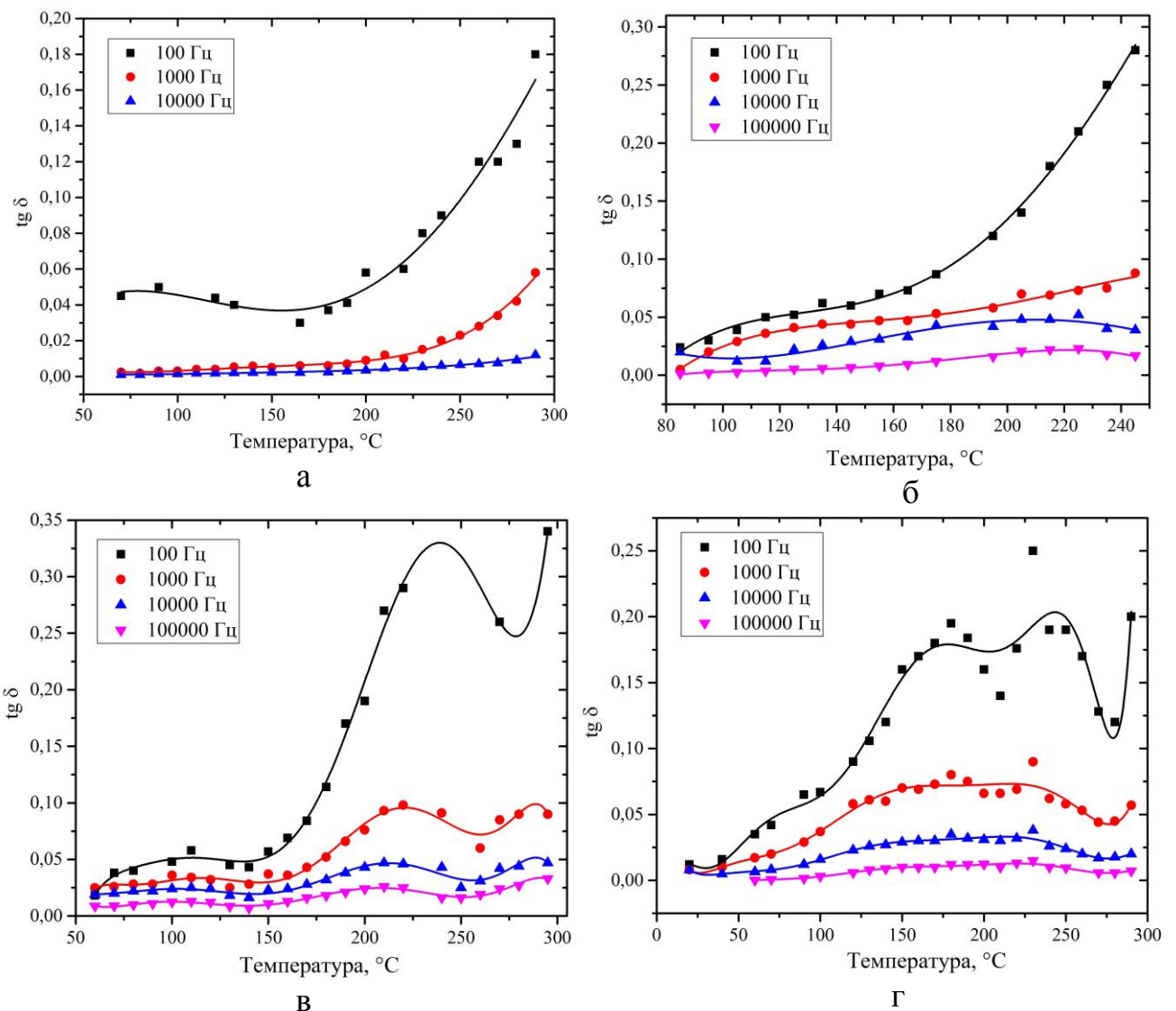


Рисунок 5.11 – Температурні залежності тангенса діелектричних втрат покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок: а – СЦ 100-1; б – СЦ 90-1; в – СЦ 88; г – СЦ 90

Встановлено, що матеріал покриття на основі порошку СЦ 90–1, який легований одночасно оксидами барію (1,7 %), сіліцію (2,1 %) та алюмінію (0,8 %) не створює релаксаційних процесів за низьких частот і за температур 25...250 °С. Це свідчить про мінімальну кількість структурних дефектів (пор, дендритних лікваций) в об'ємі синтезованого покриття, що корелює кількісним мікроструктурним аналізом покриттів в розділі 2.1.

Значення діелектричної проникності синтезованих покриттів зменшуються із збільшенням діапазону частот ($10^2 - 10^5$ Гц) (Рис. 5.12).

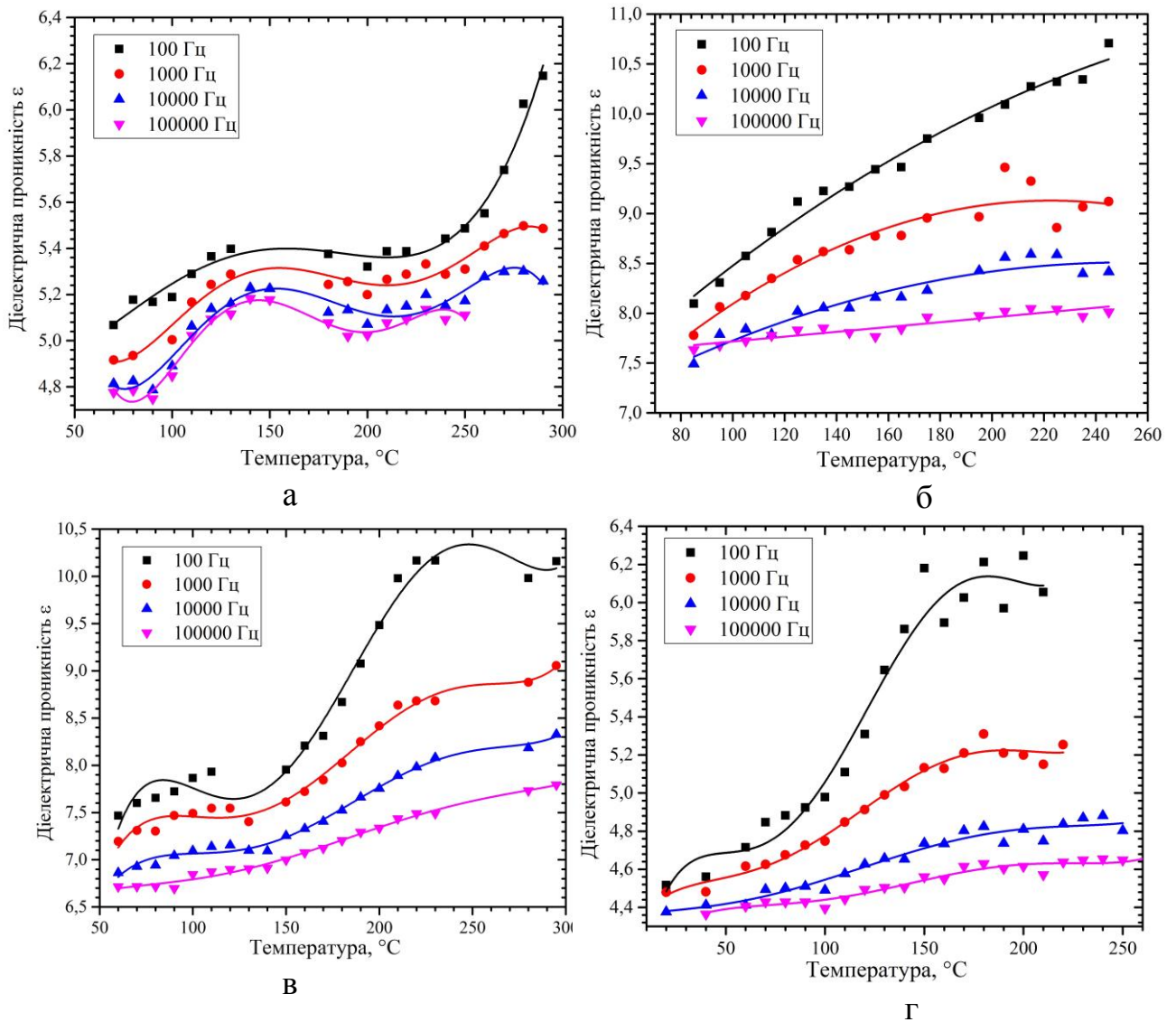


Рисунок 5.12 – Температурні залежності діелектричної проникності покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок: а – СЦ 100–1; б – СЦ 90–1; в – СЦ 88; г – СЦ 90

Зменшення діелектричної проникності в даному випадку спричинене електронною або іонною тепловою поляризаціями, діелектричний внесок яких, зазвичай, досить невеликий ($10^{-3} - 10^3$). Зростання значень діелектричної проникності в інтервалі температур 20 – 300 °С зумовлене швидкими процесами поляризації і практично не залежать від частоти. Натомість $tg \delta$ та коефіцієнт діелектричних втрат зменшується із збільшенням частоти.

Відсутність екстремумів на залежності зміни діелектричної проникності покриття на основі порошку марки СЦ 90–1 свідчить про відсутність будь яких мікроструктурних змін в досліджуваному інтервалі температур, що забезпечуватиме стабільну роботу діелектрика.

Для оцінки ефективності роботи діелектричних покриттів за високих температур розраховували коефіцієнт діелектричних втрат $\varepsilon'' = \varepsilon' tg \delta$. З ростом температури в покриттях на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 90–1, СЦ 100–1, СЦ 88, СЦ 90 спостерігали загальну тенденцію збільшення коефіцієнту діелектричних втрат у всьому температурному інтервалі 20–300 °С. Температурні залежності $tg \delta$ та коефіцієнту діелектричних втрат експоненціально зростають з підвищеннями температури, оскільки за цим законом змінюється і провідність. Електропровідність робить вагомий внесок на зміну діелектричних втрат синтезованих покриттів за високих температур та низьких частотах. За рахунок відсутності релаксаційних процесів у покриттях на основі порошку СЦ 90–1 вони володітимуть незначними коливаннями у значеннях діелектричних втрат, що підвищить стабільність роботи ізоляційного покриття на його основі.

Як і електрична поляризація, перенесення зарядів у діелектрику відбувається переважно під дією електричного поля, але в електропровідність діелектрика робить внесок тільки невелика частина вільних електричних зарядів, тоді як поляризація становить зміщення в електричному полі всіх зв'язаних зарядів діелектрика. Але у змінному електричному полі розрізнення цих процесів є умовним.

Значення питомого опору покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 90–1, СЦ 100–1, СЦ 88, СЦ 90 зменшуються зі збільшенням температури в інтервалі 20–300 °С (рис. 5.13). Причому, за кімнатної температури питомий опір усіх покриттів змінюється в межах $5 \cdot 10^{10}$ – $5 \cdot 10^{11}$ Ом·м. За температур 150 – 200 °С питомий опір усіх синтезованих діелектричних покриттів складає $5 \cdot 10^8$ – $1 \cdot 10^{10}$ Ом·м. Зміна кутів лінійних залежностей зміни питомого опору за низьких та високих температур вказує на зміну природи електропровідності.

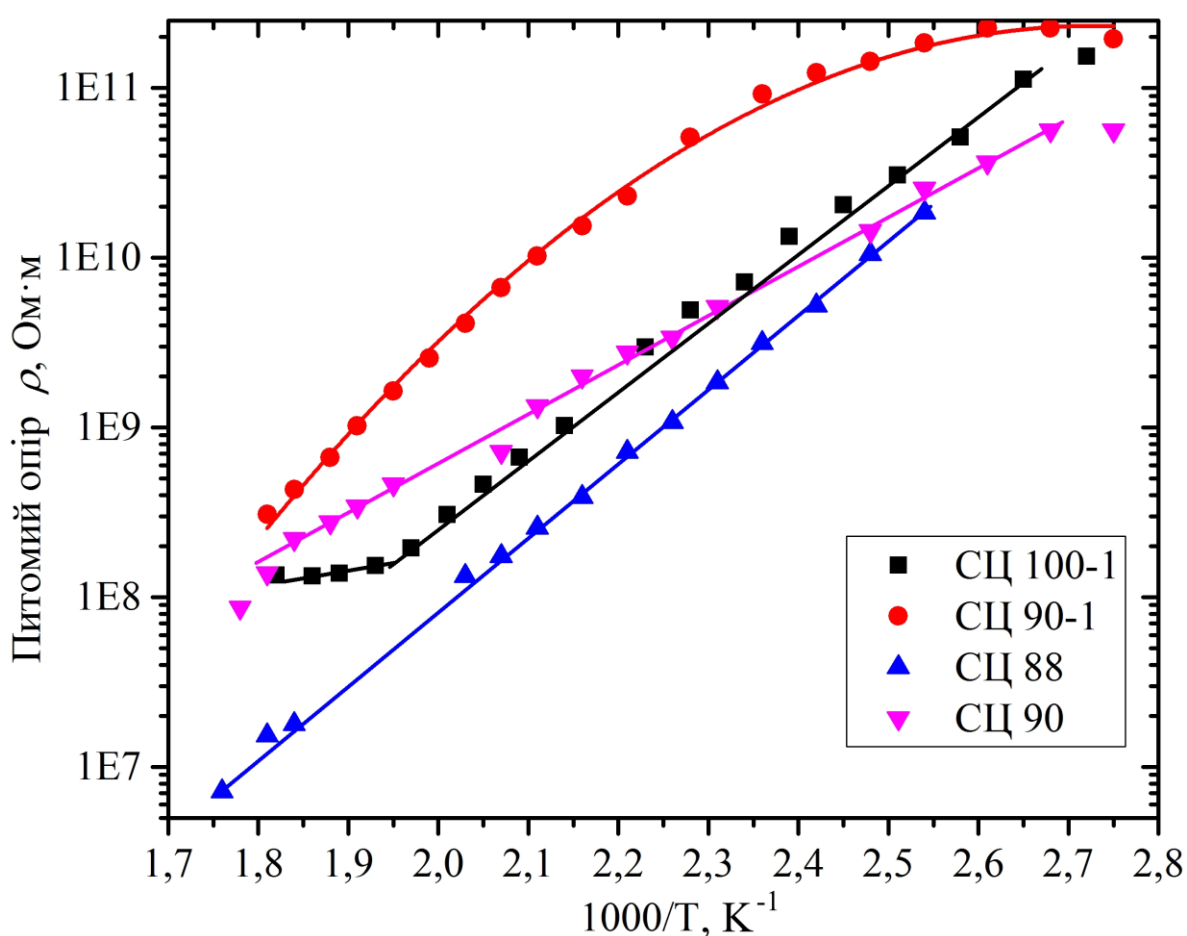
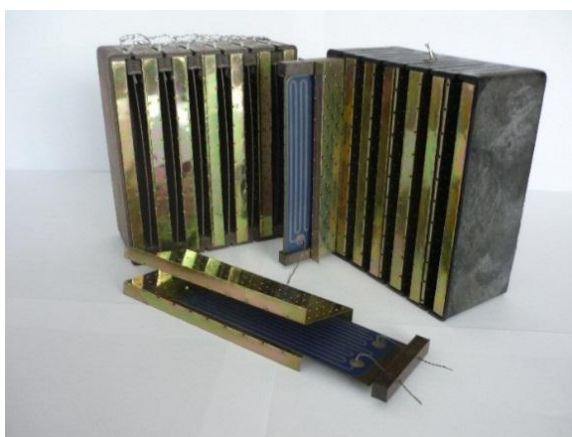


Рисунок 5.13 – Температурна залежність питомого опору покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 90–1, СЦ 100–1, СЦ 88, СЦ 90

Зважаючи на те, що середня температура експлуатації ПНЕ складає 160–190 °С, можна стверджувати, що незначні діелектричні втрати та зниження питомого опору синтезованих діелектричних покриттів не будуть суттєво впливати на надійність та безпечність нагрівного пристрою в цілому.

5.3 Стендові випробування нагрівача «сталь 40Х13 – покриття СЦ 90-1 – резистивний шар Х20Н80» у продувному калорифері КЭП2-10-4-220/380

Результати експериментальних досліджень показали, що оптимальним поєднанням сформованої структури та електрофізичних властивостей володіють нагрівні елементи системи «40Х13 – СЦ 90-1 – Х20Н80». На ТзОВ ПКВП «Кредув» за нашими рекомендаціями було виготовлено дослідний зразок нагрівного елемента, в якому в якості діелектричного шару був використаний склокристалічний матеріал марки СЦ 90-1, а в якості резистивного шару — ніхром марки Х20Н80 [101]. Дослідний зразок був вмонтований в робочу частину калорифера, який складається з кількох нагрівних елементів виготовлених на основі скловмісних паст серед яких був виготовлений зразок, як показано на рис. 5.14, а. Далі на збірній ділянці було зібрано конструктив калорифера для підігріву повітря КЭП2-10-4-220/380 (Рис. 5.14, б). Перед відправкою калориферів замовнику вони (вибірково) тестуються на промисловому стенді. Технічні характеристики приладу наведені у табл. 5.2.



а



б

Рисунок 5.14 – Конструкція калорифера КЭП2-10-4-220/380 для підігрівання повітря: а – дослідний зразок, б – калорифер вмонтований під сидіння трамваю «Електрон»

Враховуючи високі робочі властивості дослідного зразка ($E_{np} = 1650\text{--}1790$ кВ за температури $150\text{ }^{\circ}\text{C}$), він успішно пройшов стендові випробування,

та використовується для виготовлення нагрівачів громадського транспорту м. Львова (Рис. 6.9, б). Розроблені рекомендації будуть враховані при модернізації технологічного процесу виробництва ПНЕ. Очікуваний економічний ефект від впровадження даних рекомендацій складатиме 18000 гривень із розрахунку на 6000 нагрівних елементів.

Таблиця 5.2

Технічні характеристики калорифера КЭП2-10-4-220/380

Габаритні розміри, мм	220×175×67
Номінальна потужність, кВт	4
Напруга живлення змінного струму, В	220; 380
Кількість прохідного повітря, не менше, м ³ /год.	350±10 %
Температура вхідного повітря, °С	-50...+15
Температура повітря на виході, °С	65
Вага, кг	2

5.4 Висновки до розділу 5

Для прогнозування експлуатаційних характеристик діелектричних покриттів на основі склокристалічної системи PbO–V₂O₃–ZnO різного хімічного складу (порошки ситалоцементів марок СЦ 100–1, СЦ 90–1, СЦ 88 та СЦ 90) досліджено температурні залежності їх теплових та електрофізичних властивостей:

1. Синхронним термічним аналізом встановлено температури фазових перетворень вихідних порошкових сумішей, що дозволило оптимізувати процес термічної обробки діелектричних покриттів.
2. Дослідженням теплофізичних характеристик методом лазерного спалаху встановлено, що система «підкладка 40X13 – покриття PbO–

ZnO–B₂O₃», порівняно із функціональними шарами отриманими магнетронним розпиленням, володіє незначним розкидом значень теплопровідності, теплоємності та температуропровідності. Це дозволяє суттєво збільшити експлуатаційну надійність ПНЕ в цілому.

3. Встановлено, що найкращими ізоляційними властивостями володіють покриття на основі ситалоцементів марок СЦ 90–1 ($U_{np} = 1850$ кВ) та СЦ 100–1 ($U_{np} = 1730$ кВ) порівняно із покриттями на основі марок СЦ 88 ($U_{np} = 1470$ кВ) та СЦ 90 ($U_{np} = 1340$ кВ). Показано, що значення електричної міцності E_{np} синтезованих покриттів зменшуються із збільшенням їх товщини. Зокрема, найвищими ізоляційними характеристиками E_{np} володіють функціональні покриття, товщиною 60–90 мкм.
4. Встановлено, що значення тангенсу діелектричних втрат та коефіцієнту діелектричних втрат збільшуються за експоненціальною залежністю зі збільшенням температури. За рахунок відсутності релаксаційних процесів у покриттях на основі порошку СЦ 90–1 вони володітимуть незначними коливаннями у значеннях діелектричних втрат, що підвищить стабільність роботи ізоляційного покриття на його основі. Враховуючи середню температуру експлуатації ПНЕ (160–190 °С), можна стверджувати, що незначні діелектричні втрати та зниження питомого опору синтезованих покриттів не впливатимуть на надійність та безпечність нагрівного пристрою в цілому.
5. За нашими рекомендаціями на ТзОВ ПКВП «Кредув» були виготовлені дослідні зразки нагрівних елементів, діелектричні шари яких виготовляли із склокристалічного матеріалу марки СЦ 90-1 за оптимізовано технологією нанесення. Під час стендових та промислових випробувань дослідний зразок продемонстрував високі експлуатаційні властивості ($E_{np} = 1650–1790$ кВ за температури 150 °С). 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 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ для ізоляційних покриттів товстоплівкових нагрівних елементів високої ефективності.

1. Розроблено склокерамічний матеріал на основі системи $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, 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 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, 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 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ оксидами: BaO до 1,7 %; Al_2O_3 до 1%; SiO_2 до 2%; дозволить 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 об'ємна частка пор в склокерамічному матеріалі покриттів на основі системи $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 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. При цьому елементний склад синтезованих покриттів однорідний за площею поверхні 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 40X13 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 $PbO-V_2O_3-ZnO$ 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 40X13 – покриття $PbO-ZnO-V_2O_3$ », 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 ($15\text{--}20 \text{ В/м}\cdot 10^6$), питомого опору ($5\cdot 10^8\text{--}1\cdot 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{м}$) та малі діелектричні втрати (в інтервалі температур $20\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$) склокерамічних покриттів на основі системи $\text{PbO--ZnO--B}_2\text{O}_3$ легованої оксидами барію, алюмінію, та сіліцію, їх можна тривалий час використовувати як діелектричні шари ПНЕ за температур $160\text{--}190 \text{ }^\circ\text{C}$.

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 ($E_{np} = 1650\text{--}1790 \text{ кВ}$ 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

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
2. Д.А. Геодакян. Пленочные электронагреватели. I. Функциональные и конструкционные особенности (обзор). Материаловедение, 2008, №2. – 228-237
3. Низкотемпературные электронагреватели в сельском хозяйстве / Под общ. ред. Л.С. Герасимович. – Минск: Ураджай, 1984. - 118с.
4. Гуль В.Е. и др. Электропроводящие полимерные материалы - М.: Химия, 1968 – 43с.
5. Пат. США № 4.486.651, Н 05 В 3/10, 1985.
6. Заявка Японии № 56-35270, Н 05 В 3/00, 1981.
7. Гроссман Б.С. Толстопленочные плоские нагреватели //Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 1992. – №4. – с. 65–67
8. Жебин А.П., Ротнер С.М., Ротнер Ю.М. Лазерное формирование резистивных слоев на подложке из нитрида алюминия //Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 1997. – №3. – с. 24–28
9. Косташ А.П., Голуб Л.А. Изготовление теплопроводных печатных плат на алюминиевых подложках //Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 1992. – №4. – с. 39–41
10. Петрова В.З., Репин В.А., Тельминов А.И. Металлодиэлектрические подложки в толстопленочной сенсоэлектронике //Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 1992. – №4. – с. 52–54
11. Короткевич А.В., Плешкин В.А. Сухой пленочный фоторезист как изоляционное покрытие алюминиевых подложек плоскостностью //

- Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 1999. – №5 – 6. – с. 25–27
12. Короткевич А.В., Коцаренко В.А., Плешкин В.А. Расширение функциональных возможностей подложек ГИС //Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 1992. – №4. – с. 3–7
13. Лучев И.В., Падалка В.Г. Структура и свойства тонких пленок оксида алюминия, полученных методом магнетронного распыления // Металлофиз. новейшие технол., 2000, – т.22, – с. 36 – 41
14. Вакив Н.М., Погорилко Я.Р., Шпотюк О.И. Получение высокоомных тонкопленочных конденсаторов методом ионно-плазменного распыления / Технологія і конструювання в електронній апаратурі. – 1998. – №3–4. – с. 26–27
15. Тельминов А.И., Воробьев В.А. ТКЛР ситаллоцемента в металлодиэлектрических подложках и аномальное расширение стеклофазы //Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 1993. - №3–4. – с. 50 – 52.
16. Тельминов А.И., Воробьев В.А. О возможности применения коэффициента Грубы при выборе стекол для диэлектрических покрытий металлических подложек. – 1992, №1, с. 66–68.
17. Тельминов А.И. Проблемы создания металлодиэлектрических подложек с высокой плоскостностью // Технологія і конструювання в електронній апаратурі. – 1993. – №3-4. – с. 13–14.
18. Дурягіна З.А., Беспалов С.А., Борисюк А.К., Підкова В.Я. Магнітометричний аналіз поверхневих шарів сталі 12Х18Н10Т після іонно променевого азотування // Металлофиз. новейшие технол., 2011, – т.33, – №5, – С.615-622.
19. З.А. Дурягіна, Н.В. Щербовських, В.Я. Підкова. Вплив режимів іонної імплантації азотом на структуру поверхневих шарів корозійнотривких сталей. // Нові матеріали і технології: Вісник національного університету «Львівська політехніка». – Львів, 2011. – № 702. – С. 92-95

20. Z. A. Duryahina, A. K. Borysyuk, S. A. Bepalov, V. Ya. Pidkova. Influence of the thermal cyclic treatment on the phase composition of ion-nitrided surface layers of 12KH18N10T steel // *Materials Science*. – 2012. – Vol. 48. – PP.364–368.
21. З.А. Дурягіна, В.Я. Підкова. Регулювання структури поверхневих шарів сталі 12Х18Н10Т за допомогою іонної імплантації азотом // *Университетская наука-2011: тези доп. міжн. наук.-тех. конф. / ПДТУ.* – Маріуполь, 2011. – С.211.
22. В.Я. Підкова. Модифікування поверхні сталі 12Х18Н10Т іонною імплантацією азотом // *Матеріали міжнародної наукової конференції «Наукова періодика слов'янських країн в умовах глобалізації».* – №3/2(5). – Київ: ЄЖПТ, 2012. – с. 53-54
23. В. Я. Підкова, З. А. Дурягіна, С. А. Беспалов, Д. Ю. Полоцький. Дослідження діелектричних шарів на конструкційних матеріалах, сформованих гібридною іонно-плазмовою розрядною системою.// *Тези Всеукраїнської конференції молодих вчених "Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології" (СММТ-2011).* – Київ, 2011. – С. 46.
24. З.А. Дурягіна, В.Я. Підкова, С.О. Ольшевська. Сучасні проблеми інженерії поверхні діелектричних шарів при виготовленні плівкових нагрівних елементів// *Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Інноваційні ресурсозбережні матеріали та зміцнювальні технології».* Присвячена 20-річчю кафедри «Матеріалознавство». – Маріуполь: ПДТУ, 2012. – с. 195-197
25. З.А. Дурягіна, С.А. Беспалов, В.Я. Підкова. Технология низкотемпературного наноструктурирования функциональных диэлектрических слоев из оксида магния // *Тезисы докладов III Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2012»:* Россия – Украина – Беларусь. –2012. – с. 394-395.
26. Claypoole S.A. Composite article and method of joining prefomed parts to form such article. *Pat. Brit.* №822272, cl. 36, 1959.

27. Corning develops new ceramic material. Bull. Amer. Ceram. Soc., 1957, vol. 36, p. 279–280.
28. Corning introduces piroceram crystalline material formed from glass. Glass Ind., 1957 vol. 38, №6, p. 331–332.
29. Stookey S.D. DBR Pat. 962.110, 1957.
30. Stookey S. D. Ind. Engng. Chem., 1959, vol. 5, N 7, p. 805–808.
31. Stookey S. D. Glastechn. Berichte, 1959, Bd. 32-k, N 5, S. V-1 — V-8 (V Intern. Congress on Glass).
32. Павлушкин Н. М. Основы технологии ситалов. М. Стройиздат, 1979. — 360 с.
33. Павлушкин Н. М., Сентюрин Г. Г., Ходаковская Р. Я. Практикум по технологии ситалов. — М.: Стройиздат, 1970. — 512 с.
34. Артамонова М. В., Асланова М. С., Бужинский И. М.; под ред. Павлушкина Н. М. Химическая технология стекла и ситалов: Учебное пособие для вузов. — М.: Стройиздат, 1983. — 432 с.
35. Стрнад З. Стеклокристаллические материалы. — М.: Стройиздат, 1988. — 256 с.
36. Cheng Y., Xiao H., Guo W., Effects of GeO₂ on structure and properties of PbO-B₂O₃-ZnO glass. Journal of Inorganic Materials. – 2006. – Vol. 21. – № 3. – PP.533–538.
37. Cheng Y., Xiao H., Guo W., Thermal behavior of GeO₂ doped PbO-B₂O₃-ZnO-Bi₂O₃ glasses. Materials Science and Engineering: A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. – 2006. – Vol. 423. № 1–2. – PP.184–188.
38. Cheng Y., Xiao H., Guo W., Influence of compositions on sealing temperature and properties of lead borate non-crystallizing sealing glasses. // Materials Science and Engineering: A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. 2007. – Vol. 464. № 1–2. – PP.210–215.
39. Konaicheva N.V., Ivanova L.V., Buler P.I., Kashcheev I.D., THE GLASS REGION IN THE PbO-B₂O₃-ZnO SYSTEM FOR PREPARATION OF GAS-

- TIGHT ELECTRICAL FEEDTHROUGHS // Journal of Applied Chemistry of the Ussr. – 1991. – Vol. 64. – № 3. – PP.587–589.
40. Lee J.S., Lee T.H., Huang C.W., Pan W.P., DEVITRIFICATION STUDIES OF THE PbO-ZnO-B₂O₃ GLASS SYSTEM WITH ADDED SiO₂, BaTiO₃ AND NiO₂ // Thermochimica Acta. – 1992. – Vol. 21. – № 212. – PP.13–18.
41. Lee JS, Perng JC, Huang CW., DEVITRIFICATION STUDIES OF VARIOUS PbO-CONTENT PbO-B₂O₃-ZnO GLASS SYSTEMS // Thermochimica Acta. – 1990. – Vol. 162. – № 2. – PP.367–373.
42. Li X., Qu Y., Gao J., Preparation and electrical properties of Ni/(Ba,Sr)TiO₃ PTC composite with low resistivity // Journal of Electroceramics. – 2009. – Vol.23. – № 1. – PP.43–51.
43. Lin J.N., Lin C.M., Kao C.C., Chang W.C., ELECTRICAL-PROPERTIES AND DEGRADATION PHENOMENA OF GLASS-DOPED ZnO CHIP VARISTORS // Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology. – 1993. – Vol.20. – № 3. – PP.261–265.
44. Mukunoki A., Chiba T., Suzuki Y., Yamaguchi K., Sakuragi T., Nanba T., et al. FURTHER DEVELOPMENT OF IODINE IMMOBILIZATION TECHNIQUE BY LOW TEMPERATURE VITRIFICATION WITH BiPbO₂ // I. Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management 2009, Vol 1. – 2010. – PP.329-334.
45. Park S.S., Jung K.S., Kim B.W., Lee S.E., Park H.C., Microwave heating induced crystallisation of PbTiO₃ from a PbO-B₂O₃-ZnO-TiO₂ glass joined to alumina. Glass Technology. – 2002. – Vol.43. – № 2. – PP.70–74.
46. Rabinovich E.M., CRYSTALLIZATION AND THERMAL-EXPANSION OF SOLDER GLASS IN THE PbO-B₂O₃-ZnO SYSTEM WITH ADMIXTURES // American Ceramic Society Bulletin. – 1979. Vol.58. – № 6. – PP.595–&.
47. Timoshenkov S.P., Prokop'ev E.P., D'Yachkov S.A., Modeling and optimization of the synthesis of fine-particle powders in high-frequency

- plasma // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2002. – Vol.36. – №5. – PP.500–504.
48. Wang C.G., Wang B., INFLUENCE OF ION-IMPLANTATION ON CRYSTALLIZATION OF PbO-B₂O₃-ZnO GLASS // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1990. – Vol. 123. – № 1-3. – PP.432–434.
49. Zivanovic V.D., Blagojevic N.S., Grujic S.R., Karanovic L.C., Bozovic B.R., The devitrification of PbO-B₂O₃-ZnO glass doped with Li₂O // Journal of the Serbian Chemical Society. – 2000. – Vol. 65. – № 12. – PP.891–898.
50. Ch. Tirupataiah, T. Narendrudu, S. Suresh, P. Srinivasa Rao, P.M. Vinaya Teja, M.V. Sambasiva Rao, G. Chinna Ram, D. Krishna Rao, Influence of valence state of copper ions on structural and spectroscopic properties of multi component PbO–Al₂O₃–TeO₂–GeO₂–SiO₂ glass ceramic system – a possible material for memory switching devices // Optical Materials. – 2017. – Vol. 73. – P.7–15.
51. S. Hasheminia, A. Nemati, B. Eftekhari Yekta, P. Alizadeh, Preparation and characterisation of diopside-based glass–ceramic foams // Ceramics International. – 2012. – Vol. 38. – № 3. – P.2005–2010.
52. R. Ma, B. Xiao, N. Ma, P. Du, Low-loss insulating-conductive ceramic composite with giant permittivity and high permeability using glass phase as separating layer // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42. – № 3. – P.4126–4135.
53. B.J. Riley, J.D. Vienna, S.M. Frank, J.O. Kroll, J.A. Peterson, N.L. Canfield, Z. Zhu, J. Zhang, K. Kruska, D.K. Schreiber, J.V. Crum, Glass binder development for a glass-bonded sodalite ceramic waste form // Journal of Nuclear Materials. – 2017. – Vol. 489. – P.42–63.
54. F. Andreola, L. Barbieri, I. Lancellotti, C. Leonelli, T. Manfredini, Recycling of industrial wastes in ceramic manufacturing: State of art and glass case studies // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42. – № 12. – P.13333–13338.
55. A. Subba Rao, J. Ashok, B. Suresh, G. Naga Raju, N. Venkatramaiah, V. Ravi Kumar, I.V. Kityk, N. Veeraiah, Physical characteristics of

- PbO–ZrO₂–SiO₂:TiO₂ glass ceramics embedded with Pb₂Ti₂O₆ cubic pyrochlore crystal phase: Part-I electrical properties // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 712. – P.672–686.
56. A. Subba Rao, I.V. Kityk, J. Ashok, V. Ravi Kumar, K.J. Plucinski, A. Siva Sessa Reddy, K. Naresh Kumar, N. Veeraiah, Physical characteristics of PbO–ZrO₂–SiO₂:TiO₂ glass ceramics embedded with Pb₂Ti₂O₆ cubic pyrochlore crystal phase: Part-II piezo-optical acoustic and elastic properties // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 725. – P.318–325.
- 57.8. A. Siva Sessa Reddy, M.G. Brik, J. Suresh Kumar, M.P.F. Graça, G. Naga Raju, V. Ravi Kumar, M. Piasecki, N. Veeraiah, Structural and electrical properties of zinc tantalum borate glass ceramic // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – № 15. – P.17269-17282.
58. A. Marczewska, M. Środa, M. Nocuń, Thermal and spectroscopic characterization of gallium-tellurite glasses doped BaF₂ and PbO // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2017. – Vol. 464. – P.104–114.
59. Sh. Jakkula, V. Deshpande, Effect of MgO addition on the properties of PbO – TiO₂–B₂O₃ glass and glass–ceramics // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – № 1. – P. S15–S18.
60. F. Duan, The role of PbO on crystallization in PbO–SrO–TiO₂–SiO₂ glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2010. – Vol. 356. –№ 43. – P.2286–2288.
61. J. Shankar, V.K. Deshpande, Study of PbO–SrO–TiO₂–B₂O₃ glass and glass ceramics // *Physica B: Condensed Matter*. – 2012. – Vol. 407. – № 12. – P.2160–2163.
62. A.G. Sabato, M. Salvo, A. De Miranda, F. Smeacetto, Crystallization behaviour of glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells // *Materials Letters*. – 2015. – Vol. 141. – P.284–287.
63. S. Rodríguez-López, J. Wei, K.C. Laurenti, I. Mathias, V.M. Justo, F.C. Serbena, C. Baudín, J. Malzbender, M.J. Pascual, Mechanical properties of solid oxide fuel cell glass-ceramic sealants in the system BaO/SrO–MgO–B₂O₃–SiO₂ // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Vol.37. – №

11. – P.3579–3594.
64. A. Sharif, C.L. Gan, Z. Chen, Customized glass sealant for ceramic substrates for high temperature electronic application // *Microelectronics Reliability*. – 2014. – Vol. 54. – № 12. – P.2905–2910.
65. Pavlushkin N.M., Kalmanovskaya M.A., The investigation of kinetics and characteristics of glass-ceramic sealants crystallization // *Inorganic materials*. – 1976. – Vol. 12. – № 11. – P.2042–2046.
66. 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.
67. Патент Российской Федерации 2117076 Россия, C23D11/00, C23D9/06. Способ обжига эмалей и устройство для его осуществления / Соколовский Е.Б.(RU); Залесский В.Ф.(RU); Гнетов Б.В.(RU); Егоров К.Е.(RU) – № 96100453/02; под. 10.01.1996; опубл. 10.08.1998
68. Stoe WinXPOW, version 3.03, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 2010.
69. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows (version 2.4). – Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, March 2000.
70. R.A. Young (Ed.), *The Rietveld Method*, IUCr Monographs of Crystallography, Vol. 5, Oxford University Press, New York, 1993, 298 p.
71. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. – 2001.– Vol. 26.– P. 12–19.
72. Игнатович С.Р., Закиев И.М. Универсальный микро-наноиндентометр «Микрон-гамма» / «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» № 1 (77). – 2011. – С. 61-67
73. C.J.van Oss, L. Ju, M.K. Chaudhury, R.J. Good, Estimation of the polar parameters of the surface tension of liquids by contact angle measurements on gels // *J. Colloid Interface Sci*. – 1989. – Vol. 128. – pp.313–319.
74. C.J. van Oss, *Interfacial Forces in Aqueous Media*, Dekker, New York, 1994.

75. T. Białopiotrowicz, Influence of erroneous data on the results of calculations from acid–base surface free energy theories. I. Simulations for a small input data set // J. Adhesion Sci. Technol. – 2007. – Vol.21. – pp.1539–1556.
76. T. Białopiotrowicz, Influence of erroneous data on the results of calculations from acid–base surface free energy theories. II. Why are negative values of square roots obtained // J. Adhesion Sci. Technol. – 2007. – Vol.21. pp.1557–1573.
77. T. Białopiotrowicz, Influence of erroneous data on results in Acid-Base Surface Free Energy Theories Calculations. III. Solution of a three-equation set in the case of homoscedastic error // J. Adhesion Sci. Technol. – 2009. – Vol.23. – pp799–813.
78. T. Białopiotrowicz , Influence of erroneous data on results in Acid-Base Surface Free Energy Theories Calculations. IV. Solution of an overdetermined set in the case of homoscedastic error // J. Adhesion Sci. Technol. – 2009. – Vol.23. – pp.815–825.
79. C. Della Volpe and S. Siboni, Some Reflections on Acid–Base Solid Surface Free Energy Theories // J. Colloid Interface Sci.– 1997. – № 95. – pp.121–136.
80. B. Jańczuk, T. Białopiotrowicz, A. Zdziennicka, Some Remarks on the Components of the Liquid Surface Free Energy // J. Colloid Interface Sci. – 1999. – № 211. – pp.96–103.
81. STA–449–F1 – Differential scanning calorimetr [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/us/products-solutions/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanning-calorimetry/sta-449-f1-jupiter/>
82. LFA 427 – Laser Flash Apparatus [Электронный ресурс] Режим доступа : <http://www.netzsch-thermalanalysis.com/en/products-solutions/thermal-diffusivity-conductivity/lfa-427.html>
83. Пономарев С. В. Теоретические и практические основы теплофизических измерений [Текст] / С. В. Пономарев, С. В. Мищенко, А. Г. Дивин, В.А.

- Вертоградский, А. А. Чуриков; подобщ. ред. Пономарева С. В. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 408 с.
84. Метод лазерной вспышки. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.spectrosystems.ru/methods/laserflash.shtml>
85. Патент на корисну модель (с - 1396) Україна, МПК G01R 31/12 (2006/01). Спосіб оцінювання електричної міцності діелектричних шарів / З.А. Дурягіна, В.Я. Підкова, С.О. Ольшевська, Н.В. Цигилик. – № u2013 00018; под. 02.01.2013.
86. Duriagina Z. Energy state and micromechanical properties of PbO–ZnO–B₂O₃ glass–ceramic functional coatings on AISI420 stainless steel substrate / Z. Duriagina, T. Kovbasyuk, T. Bialopiotrowicz, S. Bepalov // Functional Materials. – 2017. – Vol. 24. – № 2. – P.250–255.
87. Дурягіна, З.А. Оптимізація технологічного процесу формування діелектричних склокристалічних покриттів системи PbO–ZnO–B₂O₃ на сталі 40X13 / З.А. Дурягіна, Т.М. Ковбасюк, С.А. Беспалов // Металознавство та обробка металів. – 2016. – т.16. – № 4. – С.15–20.
88. Kovbasyuk T. Structure and properties of dielectric coatings based on fusible glass-ceramic materials / T. Kovbasyuk., O. Klymko, M. Baziuk // Materials of 6th International youth science forum “LITTERIS ET ARTIBUS”, Lviv, November 24–26, 2016 – Л: Видавництво Львівської політехніки, 2016. – С.314–317.
89. Duriagina Z. Comparative estimation of the structure and electrical properties of functional layers based on PbO–ZnO–B₂O₃ glass ceramic sealant / Z. Duriagina, T. Kovbasyuk, M. Zagula-Yavorska, S. Bepalov, M. Drajewicz, K. Dychtoń, M. Kindrachuk // Powder metallurgy and metal ceramics. – 2016. – № 9/10. – P.580–584.
90. Дурягіна З.А. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия диэлектрических покрытий на основе стеклокристаллической системы PbO–ZnO–B₂O₃ / З.А. Дурягіна, Т.М. Ковбасюк, J. Nowak, С.А. Беспалов // Материалы 5-й международной научной конференции «Наноструктурные

- матеріали – 2016: Беларусь–Россия–Украина (НАНО–2016)», Мінськ, 22–25 листопада 2016 р. – Минск: Беларуская навука. – С.141–144.
91. Duriagina Z.A. Nano-structured surface layers which operate as a new materials / Z.A. Duriagina, T.M. Kovbasiuk, S.A. Bepalov // Materials of the International meeting «Clusters and nanostructured materials (CNM-4)», October 12–16, 2015. – Uzhgorod, Ukraine. – 2015. – P.36.
92. 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.
93. 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. Bepalov, V.Ya. Pidkova // Materials Science. – 2016. – Vol. 52. – No. 1. – P.50–55.
94. Бякова О.В., Юркова О.І., Мільман Ю.М., Білоцький О.В., Теоритичні основи і методи визначення механічних властивостей матеріалів та покриттів при індентуванні на макро- та мікрорівнях: навчальний посібник. К.: «Гарант-Сервіс», 2011. – 144 с.
95. 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.
96. Дурягіна З.А. Визначення поверхневої енергії діелектричних покриттів на основі склокристалічних матеріалів методом оптичної тензометрії / З.А. Дурягіна, Т.М. Ковбасюк, Т. Білопіотрович, С.А. Беспалов // Тези 5-ї Наукової конференції «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС–2016)», 1-2 грудня 2016 р. – Київ, 2016. – С.122.

97. Ковбасюк Т.М. Удосконалення технології термічної обробки склокристалічних діелектричних покриттів на основі системи $PbO-ZnO-V_2O_3$ / 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.
98. Дурягіна, З.А. Теплофізичні властивості склокристалічних ізоляційних шарів для плоских нагрівних елементів / З.А. Дурягіна, Т.М. Ковбасюк, М. Zagula-Yavorska, С.А. Беспалов // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2016. – т. 38. – № 10. – С.1367–1378.
99. Патент № 102872 Україна, МПК С23С20/00. Спосіб формування ізоляційного покриття оксиду магнію на нагрівному елементі / З.А. Дурягіна, Т.М. Ковбасюк, Т.Л. Тепла, О.Ю. Грималаяк; власник Нац. ун-т «Львів. політехніка». – № u2015 04625, заявл. 13.15.2015, опублік. 25.11.2015, бюл. № 22. – 2 с.
100. Kovbasyuk T. Thermo-kinetic properties of the new materials for functional layers of flat heating elements / T. Kovbasyuk., Yu. Shapran. // *Materials of 5th International youth science forum “LITTERIS ET ARTIBUS”*, Lviv, November 26–28, 2015 – Л: Видавництво Львівської політехніки, 2015. – Р.296–298.
101. Патент № 102872 Україна, МПК С23С20/00. Спосіб формування ізоляційного покриття оксиду магнію на нагрівному елементі / З.А. Дурягіна, Т.М. Ковбасюк, Т.Л. Тепла, О.Ю. Грималаяк; власник Нац. ун-т «Львів. політехніка». – № u2015 04625, заявл. 13.15.2015, опублік. 25.11.2015, бюл. № 22. – 2 с.

ДОДАТОК А

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових виданнях що включені до міжнародних наукометричних баз даних

1. З.А. Дурягіна, **Т.М. Ковбасюк**, С.А. Беспалов Аналіза конкурентоспроможних метод підвищення експлуатаційних властивостей функціональних шарів пласких нагрівальних елементів // Успехи фізики металлов. – 2016. – т.17. – № 1. – С.29–51. – <https://doi.org/10.15407/ufm.17.01.029> (Scopus).
2. Z.A. Duryahina, **T.M. Kovbasyuk**, S.A. Bespalov, V.Ya. Pidkova, Micromechanical and Electrophysical Properties of Al₂O₃ Nanostructured Dielectric Coatings on Plane Heating Elements // Materials Science. – 2016. – Vol. 52. – No. 1. – P.50–55. – <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9925-1> (Scopus, Web of Science).
3. Z. Duriagina, **T. Kovbasyuk**, M. Zagula-Yavorska, S. Bespalov, M. Drajewicz, K. Dychtoń, M. Kindrachuk, Comparative estimation of the structure and electrical propertiers of functional layers based on PbO–ZnO–B₂O₃ glass ceramic sealant // Powder metallurgy and metal ceramics. – 2016. – № 9/10. – P.580–584. – <https://doi.org/10.1007/s11106-017-9842-3> (Scopus, Web of Science).
4. З.А. Дурягіна, **Т.М. Ковбасюк**, М. Zagula-Yavorska, С.А. Беспалов, Теплофізичні властивості склокристалічних ізоляційних шарів для пласких нагрівних елементів // Металлофіз. новейшие технол. – 2016. – т. 38. – № 10. – С.1367–1378. – <https://doi.org/10.15407/mfint.38.10.1367> (Scopus).
5. Z. Duriagina, **T. Kovbasyuk**, T. Bialopiotrowicz, S. Bespalov, Energy state and micromechanical properties of PbO–ZnO–B₂O₃ glass–ceramic functional coatings on AISI420 stainless steel substrate // Functional Materials. – 2017. – Vol. 24. – № 2. – P.250–255. – <https://doi.org/10.15407/fm24.02.250> (Scopus).

Стаття у науковому фаховому виданні України.

6. З.А. Дурягіна, **Т.М. Ковбасюк**, С.А. Беспалов, Оптимізація технологічного процесу формування діелектричних склокристалічних

покривтів системи $PbO-ZnO-B_2O_3$ на сталі 40X13 // *Металознавство та обробка металів.* – 2016. – т.16. – № 4. – С.15–20.

Патенти України на корисну модель

7. Патент № 102986 Україна, МПК С23С20/00. Спосіб отримання електроізоляційного покриття із ситалоцементу / З.А. Дурягіна, **Т.М. Ковбасюк**, Т.Л. Тепла, А.П. Оксенюк, О.Ю. Грималаяк; власник Нац. ун-т «Львів. політехніка». – № u2015 05645, заявл. 08.06.2015, опублік. 25.11.2015, бюл. № 22. – 2 с.

8. Патент № 102872 Україна, МПК С23С20/00. Спосіб формування ізоляційного покриття оксиду магнію на нагрівному елементі / З.А. Дурягіна, **Т.М. Ковбасюк**, Т.Л. Тепла, О.Ю. Грималаяк; власник Нац. ун-т «Львів. політехніка». – № u2015 04625, заявл. 13.15.2015, опублік. 25.11.2015, бюл. № 22. – 2 с.

Тези конференцій

9. **Т. Kovbasyuk.**, Yu. Shapran, Thermo-kinetic properties of the new materials for functional layers of flat heating elements // *Materials of 5th International youth science forum “LITTERIS ET ARTIBUS”*, Lviv, November 26–28, 2015 – Л: Видавництво Львівської політехніки, 2015. – С.296-298. (очна)

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

11. Z.A. Duriagina, **Т.М. Kovbasiuk**, S.A. Bepalov, Nano-structured surface layers which operate as a new materials // *Materials of the International meeting «Clusters and nanostructured materials (CNM-4)»*, October 12–16, 2015. – Uzhgorod, Ukraine. – 2015. – P.36. (очна)

12. З.А. Дурягіна, **Т.М. Ковбасюк**, J. Nowak, С.А. Беспалов, Рентгеновская фотоэлектронная спектрометрия диэлектрических покрытий на основе стеклокристаллической системы $PbO-ZnO-B_2O_3$ // *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. (заочна)

13. Z. Duriagina, **Т. Kovbasyuk**, T. Bialopiotrowicz, Adhesion Properties of Functional Layers Based on Fusible Glass-Ceramic for Flat Heating Elements // Official proceedings of MICROTERM 2017 - Microtechnology and Thermal Problems in Electronics, June 27-29 2017. – Lodz, Poland. – 2017. – P.59–61. (очна)

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

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

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

17. **Т.М. Ковбасюк**, В.А. Вергун, В.І. Ваврух, Удосконалення технології термічної обробки склокристалічних діелектричних покриттів на основі системи $PbO-ZnO-B_2O_3$ // 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. (очна)

ДОДАТОК Б

Документи, які підтверджують використання матеріалів наукових досліджень
за результатами дисертаційної роботи

Товариство з обмеженою
відповідальністю
«Проектно-конструкторське
виробниче підприємство
«КРЕДУВ»



Общество с ограниченной
ответственностью
«Проектно-конструкторское
производственное предприятие
«КРЕДУВ»

ЄДРПОУ 36828341, ІПН 368283413060, № св. 100263899
р/р2600701138527 в Центральній філії ПАТ «КРЕДОБАНК» м. Львів, МФО 325365
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060 E-mail: kreduv@ukr.net
тел./факс +3(032) 234-24-22; +3(032) 234-17-50

«20» липня 2017 р... № 47/07-17

АКТ

*про використання результатів досліджень
за дисертацією Ковбасюка Т.М.*

**«Оптимізація мікроструктури та властивостей функціональних шарів
плоских нагрівних елементів»,**

представленої до здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за
спеціальністю 05.16.01 – металознавство та термічна обробка металів.

Даним актом підтверджується, що в рамках дисертаційної роботи, виконаної Ковбасюком Т.М., розроблені технічні рекомендації щодо формування на сталі 40X13 діелектричного покриття на основі ситалоцементу марки СЦ 90-1. Синтезовані діелектричні покриття в системі «сталь 40X13 – СЦ 90-1» володіють високою адгезією до поверхні підкладки, їх мікротвердість дорівнює 5,62 за Меєром, а модуль Юнга - 73,96 ГПа. При товщині діелектричного шару 90-110 мкм, напруга пробою складає 1500 – 1800 В. Стабільність електричної міцності зберігається при нагріванні до 300°C на базі випробувань 45 - 60 годин.

Розроблені рекомендації будуть враховані при модернізації технологічного процесу виробництва плівкових нагрівних елементів для електрообігрівачів. Очікуваний економічний ефект від впровадження даних рекомендацій складатиме 180000 гривень із розрахунку на 6000 нагрівних елементів.



Є.М. Крижанівський



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної роботи

Національного університету

«Львівська політехніка»

Давидчак О.Р.

2017 р.

АКТ

про впровадження у навчальний процес Національного університету «Львівська політехніка» результатів наукових досліджень за дисертацією Ковбасюка Т.М. «Оптимізація мікроструктури та властивостей функціональних шарів плоских нагрівних елементів», представленої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Комісія у складі: голови комісії - завідувача кафедри прикладного матеріалознавства та обробки матеріалів *д.т.н., професора. Дурягіної З.А.* та членів комісії: *к.т.н., доцента Плешакова Е.І.*, *к.т.н., доцента Богун Л.І.* склали цей акт про те, що результати наукових досліджень за дисертацією Ковбасюка Тараса Михайловича «Оптимізація мікроструктури та властивостей функціональних шарів плоских нагрівних елементів», представленої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю *05.16.01 - металознавство та термічна обробка металів* впроваджені у навчальний процес на кафедрі прикладного матеріалознавства та обробки матеріалів інституту інженерної механіки та транспорту Національного університету «Львівська політехніка».


Зокрема, результати роботи впроваджені при викладанні наступних лекційних курсів: «Матеріалознавство», «Сплави з особливими властивостями», «Фізика та хімія поверхні», «Поверхнева обробка та відновлення виробів» (132 — «Матеріалознавство», 136 — «Металургія»).

У навчальний процес впроваджено наступні методики:

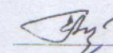
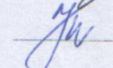
1. Методи створення діелектричних покриттів з підвищеними електрофізичними властивостями, (дисципліна «Матеріалознавство», тема 6 — «Хіміко-термічна обробка»).
2. Спосіб оцінювання адгезійної міцності покриттів визначенням рівня вільної поверхневої енергії підкладок з використанням методу оптичної тензометрії (дисципліна «Фізика та хімія поверхні», тема 4 — «Будова поверхневого шару»).
3. Способи синтезу склокристалічних матеріалів з контрольованою мікроструктурою, тепло- та електрофізичними властивостями (дисципліна «Сплави з особливими властивостями», тема 5 — «Шляхи підвищення надійності сплавів з особливими властивостями»).
4. Використання методу товстих плівок для синтезу ізоляційних покриттів на основі легкоплавкої оксидної кераміки (дисципліна «Поверхнева обробка та відновлення виробів», тема 9 — «Насичення сталей складними сполуками»).

Впровадження результатів дисертаційної роботи у навчальний процес сприятиме ширшому ознайомленню студентів із задачами сучасного матеріалознавства, зокрема, формування поверхневих шарів на підкладках із різних конструкційних матеріалів з властивостями нових матеріалів. Це забезпечуватиме підвищення теоретичного та практичного рівня підготовки спеціалістів та магістрів зазначених вище напрямків підготовки.

Голова комісії:
Завідувач кафедри
ПМOM д.т.н., професор

 З.А. Дурягіна

Члени комісії:
доцент кафедри ПМOM, к.т.н.
доцент кафедри ПМOM, к.т.н.

 Е.І. Плешаков
 Л.І. Богун

ДОДАТОК В

Патенти України на корисну модель, одержані
в результаті виконання дисертаційної роботи



