

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
“УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”

**САЛЄЙ АНДРІЙ АРКАДІЙОВИЧ**

УДК 666.11.01+666.293

**СКЛОЕМАЛЕВИ ТА СКЛОКРИСТАЛІЧНІ ЕЛЕКТРОІЗОЛЯЦІЙНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ  
ВИРОБІВ З КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ**

05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Дніпропетровськ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі хімічної технології кераміки та скла ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет” Міністерства освіти і науки України.

Наукові керівник: доктор технічних наук, професор  
**Голеус Віктор Іванович,**  
Державний вищий навчальний заклад “Український державний хіміко-технологічний університет”, перший проректор, завідувач кафедрою хімічної технології кераміки та скла

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор  
**Федоренко Олена Юріївна,**  
Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей  
кандидат технічних наук, доцент  
**Пісчанська Вікторія Вікторівна,**  
Національна металургійна академія України, доцент кафедри металургійного палива та вогнетривів

Захист відбудеться 7 квітня 2016 р. о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.02 при Державному вищому навчальному закладі “Український державний хіміко-технологічний університет” за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Державного вищого навчального закладу “Український державний хіміко-технологічний університет” за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8.

Автореферат розісланий 27 лютого 2016 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 08.078.02  
к.т.н., доцент

Н.П. Макаrenchенко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** У виробництві виробів із чорних і кольорових металів широко застосовуються захисно-декоративні склоемалеві покриття, основним призначенням яких є захист виробів від корозії. Ураховуючи, що скло є діелектриком, має високі показники механічних, теплофізичних та інших властивостей, тому склоемалі можуть мати також інше функціональне призначення. Так, наприклад, при виготовленні сталевих підкладок для товстоплівкових мікросхем або плівкових нагрівальних елементів у якості електроізоляційних покриттів використовуються скло- та склокристалічні матеріали.

Із метою здешевлення товстоплівкової технології мікросхем і нагрівальних елементів, а також із метою розширення галузей її застосування є потреба в розширенні кола матеріалів, які поряд із керамікою і сталлю можуть також використовуватися в якості підкладок для зазначених виробів. Одним із таких перспективних матеріалів є алюміній. Однак технологія одержання електроізоляційних склоемалевих покриттів на алюмінії ще недостатньо розроблена. Пов'язано це з тим, що склоемалі для алюмінію повинні бути більш легкоплавкими, ніж для сталі, і тому містити у своєму складі значно більшу кількість лужних оксидів. Останнє значно ускладнює вирішення компромісної задачі, яка спрямована на розробку хімічного складу легкоплавкого склопокриття з високими показниками електроізоляційних властивостей.

Крім алюмінію у виробництві електротехнічних виробів широко використовується також мідь, вироби з якої експлуатуються при підвищених температурах. У зв'язку з тим, що мідь також, як і алюміній, має відносно невисоку температуру плавлення, то електроізоляційні покриття на мідних виробах повинні так само, як і на алюмінієвих виробах, випалюватися при відносно невисоких температурах (750-800<sup>0</sup>С), але при цьому характеризуватися досить високою жаростійкістю. Емалей для міді, які б відповідали зазначеним вимогам, розроблено ще не достатньо.

У зв'язку з цим розробка складів електроізоляційних склоемалевих і склокристалічних покриттів, а також установлення технологічних параметрів їх одержання на алюмінію та міді є актуальною науково-дослідною роботою, спрямованою на вирішення важливої прикладної науково-технічної задачі.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Роботу виконано згідно з науковими напрямами кафедри хімічної технології кераміки та скла ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України, а також згідно з державно-бюджетними темами: Д.Р. 0112U002059 «Наукові основи розробки нових стекел і емалевих покриттів» та Д.Р. 0114U002486 «Наукові основи технології нових скломатеріалів та склопокриттів антикорозійного та електротехнічного призначення», у яких здобувач був виконавцем окремих етапів.

**Мета роботи та задачі дослідження.** *Метою* дисертаційної роботи є розробка складів та основних технологічних параметрів одержання

електроізоляційних склоемалевих і склокристалічних покриттів на виробках з алюмінію та міді.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні *задачі*:

– для обґрунтованого вибору базової оксидної системи для розробки складів скло- та склокристалічних покриттів на алюмінії та міді розробити математичні моделі, які описують залежність в'язкості багатокомпонентних боросилікатних стекел від їх складу та температури;

– дослідити взаємозв'язок між складом, технологічними властивостями емалевого розплаву та основними стадіями формування покриттів на алюмінії;

– дослідити закономірності зміни технологічних та експлуатаційних властивостей багатокомпонентних боросилікатних стекел та їх розплавів і обґрунтувати вибір оптимальних складів склофрит для одержання електроізоляційних склоемалей на алюмінії;

– здійснити дослідження та розробити основні технологічні параметри одержання електроізоляційних склоемалевих і склокристалічних покриттів на міді;

– провести виробничі випробування розроблених складів електроізоляційних покриттів.

*Об'єкт дослідження* – фізико-хімічні процеси спрямованого синтезу електроізоляційних склоемалевих і склокристалічних покриттів на алюмінії та міді.

*Предмет дослідження* – взаємозв'язок між складом, технологічними властивостями емалевого розплаву та основними технологічними параметрами формування покриттів на алюмінії та міді.

**Методи дослідження.** Для вирішення поставлених задач використовувався комплекс сучасних методів досліджень. Розробку математичних моделей для встановлення взаємозв'язку в'язкості, температури та складу багатокомпонентних боросилікатних стекел виконано експериментально-статистичними методами. Встановлення результатів досліджень здійснювалося із застосуванням рентгенофазового та комплексного термічного аналізів, растрової електронної та оптичної мікроскопії, дилатометрії, тераометрії, а також відповідно до методик, викладених у чинних стандартах.

**Наукова новизна одержаних результатів** дисертаційної роботи полягає в наступному:

– розроблено новий метод розрахунку залежно від складу та температури значень в'язкості багатокомпонентних боросилікатних стекел, який дозволяє з достатньою точністю проектувати склади емалей із заданим температурним режимом випалу;

– визначено основні закономірності формування емалевих покриттів залежно від температурно-часових умов їх випалу, на основі яких сформульовано вимоги до показників властивостей склофрит як основи для одержання бездефектних покриттів на алюмінії; виявлено, що суцільність і дефектність емалевих покриттів на алюмінії залежить від кількості тріщин-розривів, які утворюються в початковий період випалу при температурі нижче температури початку розм'якшення скла;

– встановлено закономірності зміни технологічних та експлуатаційних властивостей багатокомпонентних боросилікатних стекел і розплавів залежно від їх складу та температури, на основі яких обґрунтовано вибір оптимальних складів склофрит для одержання безсвинцевих електроізоляційних покриттів на алюмінієвих підкладках для товстопліткових мікросхем і нагрівачів;

– доведено, що електроізоляційні емалеві покриття на міді з температурою розм'якшення вище 600<sup>0</sup>С можуть бути отримані електрофоретичним осадженням із неводних суспензій стекел, що не кристалізуються, в оксидній системі MgO-CaO-BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

**Практичне значення одержаних результатів.** У результаті проведення теоретичних і експериментальних досліджень розроблено склади скло- та склокристалічних покриттів на алюмінії та міді, властивості яких відповідають електроізоляційним матеріалам.

Електроізоляційні склокристалічні покриття для алюмінію на основі розробленого скла пройшли випробування і рекомендовані до впровадження у виробництво плівкових електронагрівачів і світлодіодних панелей на підприємстві ТОВ «Агропат-Декор».

Теоретичні та експериментальні дослідження, а також методологічні розробки, викладені в дисертації, впроваджено в навчальний процес при викладанні дисциплін у рамках спеціалізації «Хімічна технологія скла та емалей» при підготовці студентів за спеціальністю 7 (8). 05130154 «Хімічні технології тугоплавких і силікатних матеріалів».

Розроблено технологічну інструкцію на виготовлення електроізоляційних покриттів на алюмінії.

Технічну новизну прийнятих у дисертаційній роботі рішень підтверджено патентами України на винахід (№ 106166, № 106167).

**Особистий внесок здобувача** полягає в:

- аналізі патентів і науково-технічної літератури за темою дисертаційної роботи;
- безпосередній участі в постановці мети та вирішенні задач;
- виготовленні нагрівальної приставки під оптичний бінокулярний мікроскоп МБС-10 та встановленні механізму формування покриттів на алюмінії та міді;
- визначенні фізико-хімічних властивостей скла та склокристалічних матеріалів на його основі;
- аналізі отриманих результатів і формулюванні висновків;
- участь у виробничих випробуваннях розроблених склокристалічних покриттів.

Внесок співавторів спільних публікацій полягає в науковому керівництві, участі в експериментальних дослідженнях, обговоренні отриманих результатів, підготовці публікацій та доповідей за результатами досліджень.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертаційної роботи оприлюднено на: IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2012); Всеукраїнському конкурсі студентських наукових робіт за напрямом «Хімічні технології»

(Дніпропетровськ, 2012); VI Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2013); Міжнародній науково-технічній конференції «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» (Дніпропетровськ, 2013); Міжнародній науково-технічній конференції «Технологія і застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості» (Харків, 2013, 2014); Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених, присвяченій 85-річчю ДВНЗ УДХТУ (Дніпропетровськ, 2015).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 13 робіт, у тому числі чотири статті з них: 3 – опубліковано в спеціалізованих наукових фахових виданнях України та 1 – у закордонному періодичному фаховому виданні, отримано два патенти України, 7 тез доповідей за матеріалами конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Повний обсяг дисертаційної роботи становить 142 сторінки та містить 48 рисунків, 26 таблиць, список використаних джерел із 147 найменувань на 17 сторінках та 4 додатки на 14 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, визначено наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів, сформульовано мету і задачі, необхідні для її досягнення, наведено загальну характеристику роботи.

**Перший розділ** присвячений аналізу наукової та патентної літератури, що стосується питань отримання покриттів на алюмінії та міді, до яких висувають особливі вимоги до комплексу електро- і теплофізичних властивостей.

Аналіз науково-технічної літератури засвідчив, що перспективною з точки зору створення склоемалевих і склокристалічних покриттів на алюмінії та міді є безсвинцеві системи, які характеризуються високими показниками питомого електричного опору, водостійкості та сумісністю температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) підкладки та покриття, що становить науково-практичний інтерес.

Вказані вище показники можливо отримати на базі системи  $\text{Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (де Me – Li, Na, K) для емалювання алюмінію та системи  $\text{MeO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (де Me – Mg, Ca, Ba, Zn) для емалювання міді.

Вищевказане дало можливість обґрунтувати актуальність роботи, визначити напрями досліджень дисертаційної роботи і сформулювати основні її задачі.

**У другому розділі** наведено характеристику використовуваних сировинних матеріалів, умови варіння стекл і термічного оброблення покриттів, а також фізико-хімічні та електрофізичні методи їх досліджень.

Для синтезу досліджуваних стекл використано традиційні для емалевого виробництва сировинні матеріали технічної чистоти, а також хімічні реактиви

марки «ч», «чда» та «осч». В якості кристалічного наповнювача використано відпрацьований динасовий вогнетрив.

Варіння стекел відбувалося в шамотних тиглях в електричній печі з карбідокремнієвими нагрівачами з витримкою протягом 30-45 хв при температурі 1250-1500<sup>0</sup>С та 1150-1200<sup>0</sup>С для емалей на міді та алюмінії, відповідно. Для визначення фізико-хімічних властивостей з освітленої скломаси виготовлено зразки стекел методом лиття в сталеві форми.

Зразки склокристалічних матеріалів для визначення фізико-хімічних властивостей формовано методом напівсухого пресування. Випал виконано в муфельній електричній печі при температурах 840-860<sup>0</sup>С та 580-600<sup>0</sup>С з витримкою 15-30 хв. Спрямовану кристалізацію покриттів на алюмінії здійснено при 550<sup>0</sup>С, а для покриттів на міді – 600<sup>0</sup>С протягом 30-120 хв.

Дилатометричні дослідження температурного коефіцієнта лінійного розширення і температури початку розм'якшення здійснено на кварцовому дилатометрі ДКВ-5А відповідно до ГОСТ 10978-83; диференційно-термічний аналіз (ДТА) порошоків стекел здійснено на дериватографі Q-1500D; рентгенофазовий аналіз (РФА) – на дифрактометрі ДРОН-3; питомий електричний опір визначено за допомогою тераомметра Е6-13А. Послідовність формування структури склопокриттів вивчено із застосуванням високотемпературної приставки до стереоскопічного мікроскопа МБС-10; структуру межі поділу покриття–алюмінії досліджено за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕММА 102-02.

При дослідженні фізико-хімічних властивостей склоемалей використано симплекс-гратчастий метод планування експерименту. Обробку експериментальних даних виконано з використанням методів математичної статистики.

**Третій розділ** дисертаційної роботи присвячено розробці методу розрахунку залежно від складу та температури, значень в'язкості боросилікатних стекел, як в розплавленому, так і в пластичному стані. В основу розрахункового методу покладено математичне моделювання.

Розробку математичних моделей для опису залежності в'язкості боросилікатних емалевих стекел виконано методом множинної кореляції. В основу розробки таких моделей покладено експериментальну вибірку значень в'язкості боросилікатних стекел відомого складу. Для складання експериментальної вибірки використано електронну базу даних SciGlass, яка включала склади різних видів скла, експериментальні значення їх в'язкості, а також температуру, при якій вони були визначені.

Для опису залежності в'язкості боросилікатних розплавів від їх складу та температури обрано наступне рівняння регресії (1):

$$\lg \eta = \sum_{i=1}^n a_i \cdot x_i + \frac{\sum_{i=1}^n b_i \cdot x_i}{T} + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}, \quad (1)$$

де  $a_i, b_i, C, D$  – коефіцієнти регресії;

$\lg \eta$  – десятковий логарифм в'язкості ( $\Pi$ );

$x_i$  – вміст  $i$ -го оксиду в склі (незалежна змінна), мол.%;

$i$  – номер оксиду у склі, змінюється від 1 до  $n$ ;

$n$  – кількість компонентів ( $n=24$ );

$T$  – температура, К.

Для визначення значень коефіцієнтів регресії в рівнянні (1) складено експериментальну вибірку обсягом 9261 значень в'язкості розплавів стекол в інтервалі температур 885 – 1825 К. Межі вмісту компонентів у складах різних видів скла, які увійшли у вибірку, наведено в табл.1.

Таблиця 1 – Значення коефіцієнтів регресії в рівнянні (1) та їх середньоквадратичне відхилення

№ п/п	Оксиди, які входять у склади стекол	Позначення незалежних змінних	Коефіцієнти регресії та їх середньоквадратичні відхилення		Межі зміни вмісту компонентів (мол.%) та температури
			$a_i$	$b_i$	
1	SiO <sub>2</sub>	$x_1$	$0,00473 \pm 0,001$	$126,9 \pm 12$	35-88
2	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$x_2$	$-0,13479 \pm 0,005$	$198,5 \pm 13$	0-25
3	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$x_3$	$-0,21058 \pm 0,035$	$495,6 \pm 49$	0-7
4	TiO <sub>2</sub>	$x_4$	$0,03304 \pm 0,007$	$3,1^* \pm 14$	0-25
5	ZrO <sub>2</sub>	$x_5$	$-0,16234 \pm 0,016$	$462,9 \pm 27$	0-10
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$x_6$	$0,00052^* \pm 0,006$	$206,4 \pm 14$	0-10
7	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$x_7$	$0,22144 \pm 0,022$	–	0-8
8	Li <sub>2</sub> O	$x_8$	$0,09048 \pm 0,006$	$-150,7 \pm 14$	0-15
9	Na <sub>2</sub> O	$x_9$	$0,01268 \pm 0,002$	$2,4^* \pm 12$	10-40
10	K <sub>2</sub> O	$x_{10}$	$0,02269 \pm 0,007$	$7,5^* \pm 15$	0-15
11	MgO	$x_{11}$	$-0,03881 \pm 0,005$	$168,8 \pm 14$	0-20
12	CaO	$x_{12}$	$-0,11192 \pm 0,003$	$217,7 \pm 12$	0-27
13	SrO	$x_{13}$	$-0,06814 \pm 0,010$	$147,1 \pm 18$	0-25
14	BaO	$x_{14}$	$-0,04425 \pm 0,007$	$93,3 \pm 15$	0-25
15	ZnO	$x_{15}$	$-0,08269 \pm 0,009$	$183,9 \pm 17$	0-25
16	CdO	$x_{16}$	$-0,05272 \pm 0,012$	$110,2 \pm 18$	0-25
17	PbO	$x_{17}$	$0,03634 \pm 0,004$	$-44,9 \pm 13$	0-33
18	MnO	$x_{18}$	$0,00911^* \pm 0,012$	$40,6 \pm 19$	0-20
19	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$x_{19}$	$-0,0106^* \pm 0,009$	$49,2 \pm 17$	0-20
20	FeO	$x_{20}$	$0,27389 \pm 0,077$	$-347,1 \pm 99$	0-15
21	CoO	$x_{21}$	$-0,03941 \pm 0,013$	$101,7 \pm 21$	0-20
22	NiO	$x_{22}$	$0,03593^* \pm 0,025$	$-15,1^* \pm 42$	0-20
23	CuO	$x_{23}$	$0,04338 \pm 0,017$	$-39,2 \pm 24$	0-20
24	F <sup>**</sup>	$x_{24}$	$-0,01546 \pm 0,003$	–	0-20
25	–	$T$	$C = -11997,6 \pm 1242$		885-1825 К
26	–	$T^2$	$D = 7,89396 \cdot 10^6 \pm 1,61 \cdot 10^5$		–

\*) коефіцієнти, значення яких не значимо відрізняються від нуля;

\*\*) кількість грам-атомів фтору на 100 молей скла.

Залежно від складу різних видів скла і температури в'язкість їх розплавів знаходилася в межах  $10^{0,13} - 10^7$  П, а вибіркоче середнє значення десяткового логарифма в'язкості ( $\lg \eta$ ) і його середньоквадратичне відхилення дорівнюють відповідно  $\overline{\lg \eta} = 3,56$  та  $S_{\lg \eta} = 1,28$ . При цьому вибіркоче середнє значення



температури та її середньоквадратичне відхилення відповідно дорівнюють  $\bar{T} = 1356 \pm 470,33$  К.

Чисельні значення коефіцієнтів регресії в рівнянні (1) наведено в табл. 1. Перевірка значимості коефіцієнтів регресії за t-критерієм Стьюдента засвідчила, що більшість коефіцієнтів регресії значимо відрізняються від нуля.

Перевірка адекватності рівняння (1) за критерієм Фішера підтвердила, що воно адекватно описує експериментальні дані і дозволяє розраховувати  $\lg\eta$  розплавів боросилікатних стекол із середньоквадратичним відхиленням  $\pm 0,2$ . Зазначена точність є цілком достатньою при проектуванні складів емалей із заданим температурним інтервалом випалу.

Суцільність та інші якісні показники покриттів залежать не тільки від в'язкості емалевих розплавів при кінцевих температурах випалу, але також і від значень їх в'язкості на початковій стадії формування покриттів, коли починається спікання дрібнодисперсних компонентів емалевого шлікеру.

Тому в роботі виконано розробку математичної моделі (2) для розрахунку залежно від складу багатокомпонентних боросилікатних стекол температури ( $t_\eta$ ), при якій в'язкість їх знаходиться в межах  $10^9$ - $10^{13}$  П:

$$t_\eta = a_0 \cdot \lg\eta + \sum_{i=1}^n a_i \cdot x_i, \quad (2)$$

де  $a_0, a_i$  – коефіцієнти регресії;

$\lg\eta$  – десятковий логарифм в'язкості, який змінюється від 9 до 13 (П);

$x_i$  – вміст і-го оксиду в склі (незалежна змінна), мол.%;

$i$  – номер оксиду у склі, який змінюється від 1 до  $n$ ;

$n$  – кількість компонентів ( $n=22$ ).

Для визначення значень коефіцієнтів регресії в рівнянні (2) складено експериментальну вибірку складів скла з відомими значеннями температур, при яких в'язкість дорівнює  $10^9, 10^{10}, 10^{11}, 10^{12}$  та  $10^{13}$  П. Межі вмісту компонентів у складах стекол, які увійшли у вибірку, наведені в табл. 2.

Залежно від складу скла вибіркові значення температури ( $t_\eta$ ), які відповідають в'язкості  $10^9$ - $10^{13}$  П, змінювалися в межах від 380 до 820<sup>0</sup>С, а вибіркове середнє значення  $t_\eta$  та його середньоквадратичне відхилення дорівнюють 590 $\pm$ 62<sup>0</sup>С. Чисельні значення коефіцієнтів регресії в рівнянні (2), визначені методом найменших квадратів, наведено в табл. 2.

Перевірка адекватності рівняння (2) за критерієм Фішера підтвердила, що воно адекватно описує експериментальні дані і дозволяє розраховувати  $t_\eta$  боросилікатних стекол із середньоквадратичним відхиленням  $\pm 18^0$ С.

Розроблені математичні моделі (1,2) є новими і дозволяють розраховувати в'язкість боросилікатних стекол залежно від їх складу та температури з точністю, достатньою для вирішення різних технічних задач.

**У четвертому розділі** наведені результати досліджень щодо розробки складів склоемалевих і склокристалічних покриттів для алюмінію.

Дослідженнями з використанням нагрівальної приставки до оптичного мікроскопа встановлено основні закономірності формування емалевих покриттів

Таблиця 2 – Значення коефіцієнтів регресії в рівнянні (2) та їх середньоквадратичне відхилення

№ п/п	Позначення незалежних змінних	Коефіцієнти регресії, (a <sub>0</sub> , a <sub>i</sub> )	Середньоквадратичне відхилення коефіцієнтів регресії	Межі зміни значень незалежних змінних, мол.%
1	lg η	-27,80	0,23	9-13
2	SiO <sub>2</sub>	9,73	0,03	35-77
3	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,82	0,17	0-20
4	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,17	1,47	0-2,5
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,71	0,18	0-9
6	TiO <sub>2</sub>	13,50	0,14	0-18
7	ZrO <sub>2</sub>	26,64	0,27	0-15
8	Li <sub>2</sub> O	0,13	0,14	10-25
9	Na <sub>2</sub> O	2,99	0,08	10-35
10	K <sub>2</sub> O	5,06	0,12	10-30
11	MgO	10,22	0,11	0-20
12	CaO	11,54	0,09	0-20
13	SrO	10,37	0,14	0-20
14	BaO	7,49	0,12	0-20
15	ZnO	10,97	0,16	0-20
16	CdO	8,14	0,28	0-20
17	PbO	0,84	0,18	0-13
18	MnO	8,93	0,25	0-20
19	FeO	7,79	0,24	0-20
20	CoO	9,19	0,24	0-20
21	NiO	10,29	0,53	0-10
22	CuO	4,03	0,21	0-20
23	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,59	0,46	0-13

залежно від їх хімічного складу та температурно-часових умов випалу. Відмічено, що суцільність і дефектність емалевих покриттів на алюмінії та міді, залежить від кількості тріщин-розривів, які утворюються в початковий період їх випалу при температурі нижче температури початку розм'якшення скла (рис. 1). Покриття з мінімальною кількістю таких дефектів можна одержати на основі склофрит, які характеризуються найменшими значеннями дилатометричної температури початку розм'якшення та поверхневого натягу.

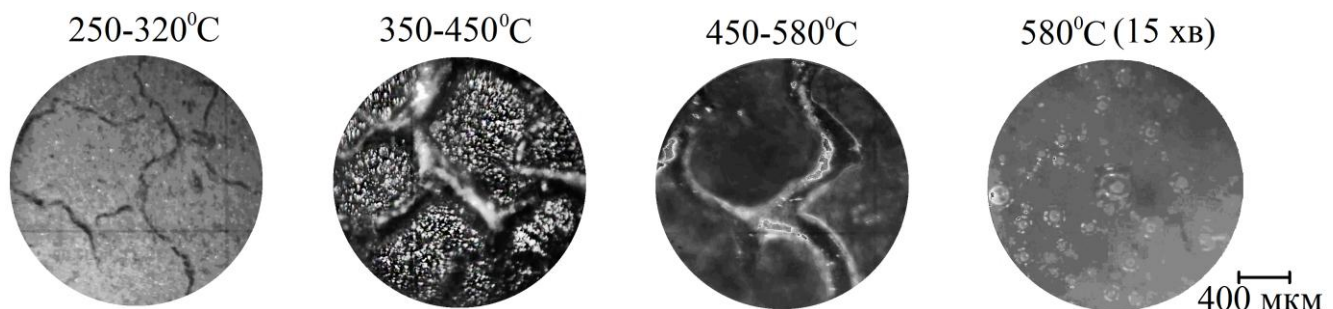


Рисунок 1 – Зміна дефектності покриття на алюмінії при його нагріванні

За результатами цих досліджень сформульовано вимоги до властивостей склофрит як основи для одержання бездефектних покриттів на алюмінії: значення ТКЛР повинно бути більше  $130 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , дилатометрична температура початку

розм'якшення (ТПР) – менше 470<sup>0</sup>С, поверхневий натяг – менше 0,270 Н/м, питомий електричний опір при 150<sup>0</sup>С – не менше 10<sup>10</sup> Ом·см (температура стійкості діелектрика (Тк-100) – більше 220<sup>0</sup>С) та максимально можлива водостійкість.

Виконаний із використанням математичного моделювання аналіз технологічних та експлуатаційних властивостей лужноборосилікатних стекел (рис.2, 3) засвідчив, що вказаним вимогам відповідає полілужне скло з наступним вмістом компонентів (мол.%): Li<sub>2</sub>O 10-12; Na<sub>2</sub>O 9-20; K<sub>2</sub>O 7-15; (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>) 38-45; TiO<sub>2</sub> 7-13; (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MeO) 7-15, яке може бути основою для одержання безсвинцевих електроізоляційних покриттів на алюмінії з температурою випалу 570-600<sup>0</sup>С.

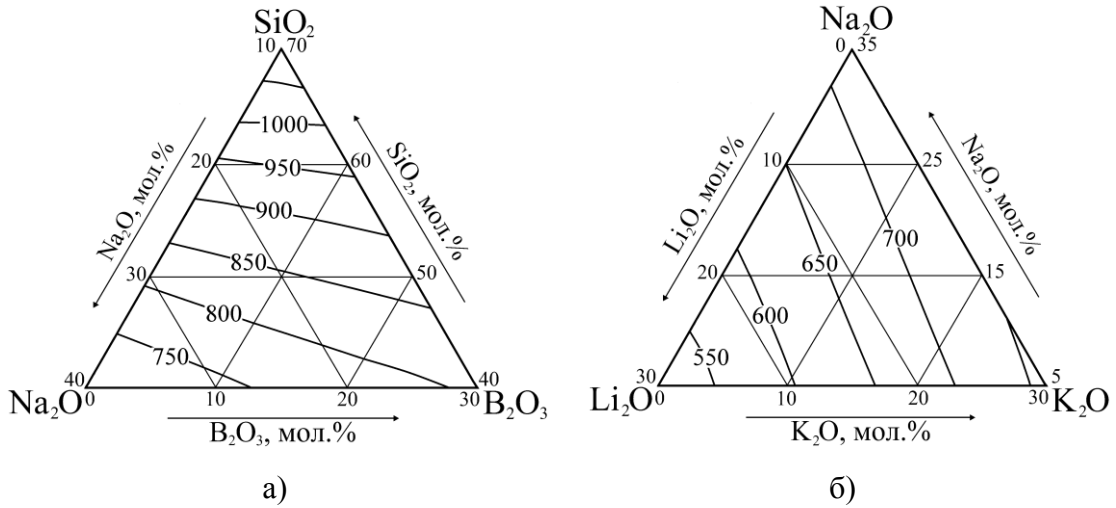


Рисунок 2 – Вплив вмісту базових компонентів в стеклах  $x\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3\cdot(80-x-y)\text{SiO}_2\cdot 13\text{TiO}_2\cdot 7(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MeO})$  (а) і  $x\text{Li}_2\text{O}\cdot(35-x-y)\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{K}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 40\text{SiO}_2\cdot 13\text{TiO}_2\cdot 7(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MeO})$  (б) на значення температури, при якій в'язкість розплаву дорівнює 10<sup>3.5</sup> П

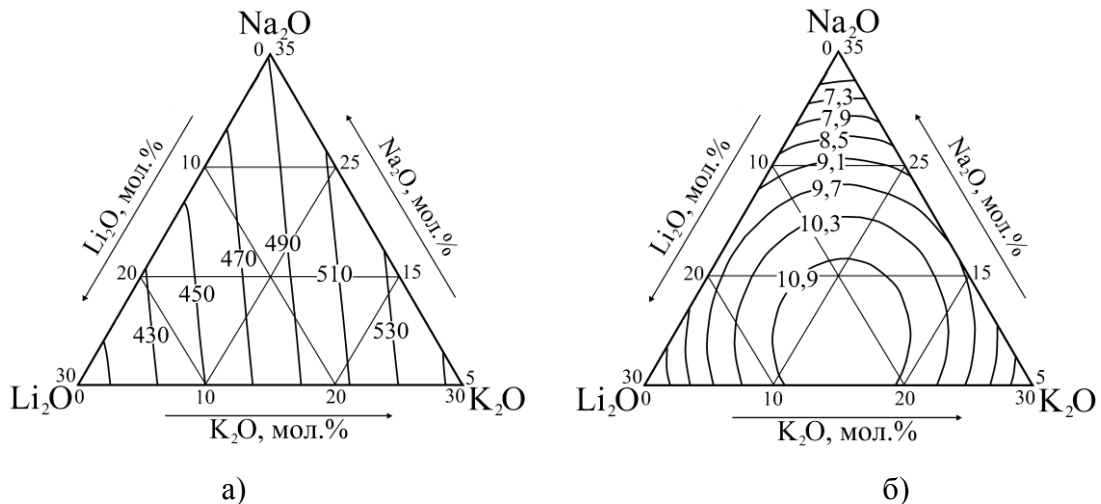


Рисунок 3 – Вплив вмісту лужних оксидів у склі  $x\text{Li}_2\text{O}\cdot(35-x-y)\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{K}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 40\text{SiO}_2\cdot 13\text{TiO}_2\cdot 7(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MeO})$  на значення температури (а), при якій в'язкість його дорівнює 10<sup>11.5</sup> П, та значення питомого електричного опору (lgr) при 150<sup>0</sup>С (б)

Розрахунковими та експериментальними дослідженнями встановлено, що базовим для отримання електроізоляційних покриттів на алюмінії є полілужне

боросилікатне скло з наступним вмістом оксидів (мол.%):  $\text{Li}_2\text{O}$  – 10;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 11;  $\text{K}_2\text{O}$  – 15;  $\text{BaO}$  – 1;  $\text{SrO}$  – 1;  $\text{ZnO}$  – 3;  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 3;  $\text{SiO}_2$  – 42;  $\text{TiO}_2$  – 12;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 2.

Експериментальними дослідженнями залежності властивостей базових лужноборосилікатних стекол від вмісту в їх складі  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  та інших оксидів обґрунтовано вибір оптимальних складів склофрит для одержання електроізоляційних покриттів на алюмінієвих підкладках для товстоплівкових мікросхем та нагрівачів.

Аналіз результатів досліджень структури та хімічного складу контактного шару алюміній – емаль (рис.4) із застосуванням растрового електронного мікроскопа з мікроаналізатором засвідчив, що добавка оксиду міді сприяє більш рівномірному розподілу оксиду алюмінію по товщині емалі, сприяючи розширенню контактної зони, а відповідно, й збільшенню міцності зчеплення емалевого покриття з алюмінієвою підкладкою.

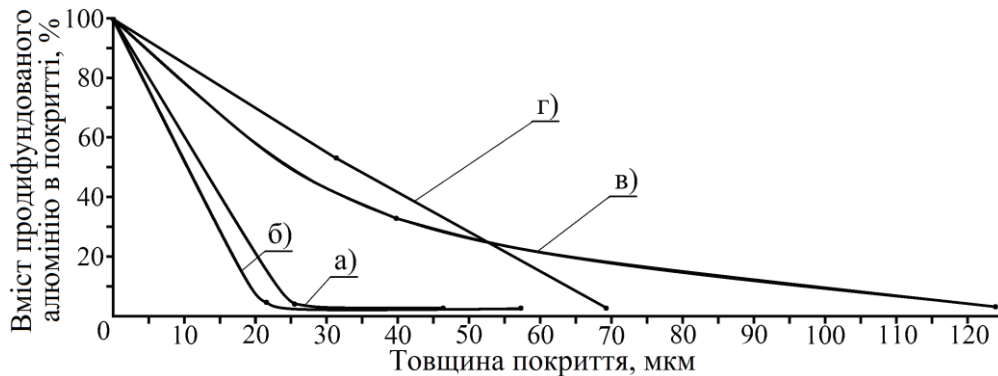


Рисунок 4 – Розподіл алюмінію в системі алюміній – контактна зона – емаль: а) модельна емаль для алюмінію; б) те ж саме з 1 мас.ч  $\text{ZrO}_2$  понад 100 мас.ч шихти; в) те ж саме з 3 мас.ч  $\text{CuO}$ ; г) те ж саме з 4 мас.ч  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

З метою обґрунтування якісного та кількісного вмісту як основних, так і додаткових компонентів в емалі була проведена оптимізація базових складів склофрит для отримання електроізоляційних покриттів на алюмінії. В результаті рішення оптимізаційних задач отримані склади склофрит, кількісний вміст оксидів в яких знаходився в наступних межах (мол.%):  $\text{Li}_2\text{O}$  0-10;  $\text{Na}_2\text{O}$  9-20;  $\text{K}_2\text{O}$  7-15;  $\text{CaO}$  0-1,8;  $\text{SrO}$  0-0,7;  $\text{BaO}$  0-7,8;  $\text{ZnO}$  0-2,2;  $\text{MnO}$  0-4;  $\text{CoO}$  0-1;  $\text{CuO}$  0,5-2,5;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0-1;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0-0,7;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  0-1;  $\text{B}_2\text{O}_3$  6-10;  $\text{TiO}_2$  7,7-12;  $\text{ZrO}_2$  0-0,5;  $\text{SiO}_2$  36-43;  $\text{V}_2\text{O}_5$  0-2;  $\text{P}_2\text{O}_5$  0-1;  $\text{F}^*$  0-1.

Теоретично обґрунтовано та експериментально встановлено, що з метою підвищення ТКЛР покриття та узгодження його значення з ТКЛР підкладки необхідно застосовувати режим випалу та охолодження, який забезпечував би часткову кристалізацію склопокриття. Так, наявність у складі покриттів діоксиду титану дозволяє одержувати в кінцевому продукті кристалічний титанат літію (рис.5), завдяки значенню ТКЛР якого забезпечується наближення теплофізичних властивостей покриття та металу.

При застосуванні динасу у складі склокомпозиту з метою зменшення різниці в тепловому розширенні між металом і покриттям, а також підвищенню суцільності склошару покриття та його електрофізичних властивостей у кількості

15-20 мас.ч понад 100 мас.ч скла, стадія тріщиноутворення проходить в інтервалі температур 350-370<sup>0</sup>С, а розміри тріщин на стадії злиття складають 150-160 мкм.

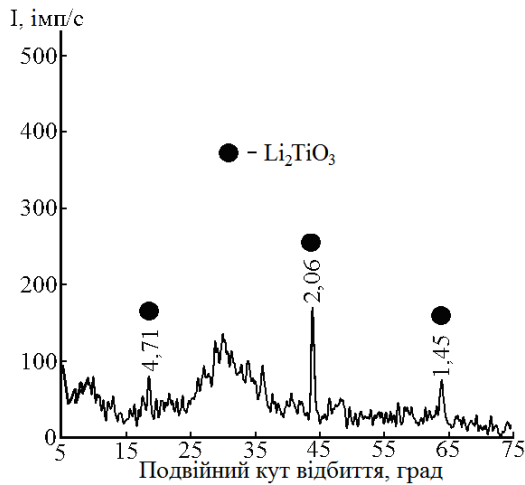


Рисунок 5 – Рентгенофазовий аналіз склокристалічного матеріалу на основі оптимізованого скла

При цьому одержаний склокомпозит характеризується ТКЛР в інтервалі температур 20-300<sup>0</sup>С, рівним  $136,7 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , температурою початку розм'якшення 495<sup>0</sup>С, питомим електричним опором при 150<sup>0</sup>С  $10^{10,1} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , Тк-100 – 245<sup>0</sup>С.

Встановлено, що покриття на основі скла, що не кристалізується як з добавками, так і без них, слід випалювати за наступним режимом: формування покриттів при 570-590<sup>0</sup>С протягом 25-30 хв – далі різке охолодження до 20<sup>0</sup>С. Повільне охолодження покриттів із добавкою динасу викликає, на наш погляд, часткове

розчинення кристалічного наповнювача та зменшення значення ТКЛР до  $128,4 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  в інтервалі 20-300<sup>0</sup>С і збільшення ТПР до 500<sup>0</sup>С. Покриття на основі скла, що кристалізується як з кристалічною добавкою, так і без, слід випалювати за режимом формування покриттів при 570-590<sup>0</sup>С протягом 25-30 хв із подальшим повільним охолодженням.

**П'ятий розділ** присвячено розробці основних технологічних параметрів одержання електроізоляційних склокристалічних і склоемалевих покриттів на міді. В якості таких були використано як луговмісні (Li<sub>2</sub>O 17,3-21; Na<sub>2</sub>O 0-1,3; K<sub>2</sub>O 0-2; BaO 0-2; ZnO 0-4; MnO 0-6,6; CuO 0-0,7; SiO<sub>2</sub> 68,7-79,4; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,4-0,8), так і безлужні (MgO 1-24,1; CaO 5-31; BaO 0-33; ZnO 0-7,3; CoO 0,4-1,5; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-0,2; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-2; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7-14,6; ZrO<sub>2</sub> 0-0,2; SiO<sub>2</sub> 35-37; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0-0,2) стекла, властивості яких наведено в табл.3. Диференційно-термічний та рентгенофазовий аналізи досліджуваних стекел засвідчив, що при термічній обробці складів Cu-1 та Cu-2 формуються кристалічні силікат і дисилікат літію, які сприяють підвищенню ТКЛР і ТПР покриттів, а складу Cu-4 – діоксид, наявність якого зумовлює жаростійкість покриттів.

Таблиця 3 – Дилатометричні та електрофізичні властивості складів скла для отримання електроізоляційних покриттів на міді

№ п/п	Найменування властивостей скла	Номер скла					
		Cu-1	Cu-2	Cu-3	Cu-4	Cu-5	
1	ТКЛР, K <sup>-1</sup>	$\alpha_{20-300} \cdot 10^7$	61,6	63,3	96,9	70,1	86,9
		$\alpha_{20-400} \cdot 10^7$	66,7	68,3	102,5	75,8	90,7
2	ТПР, <sup>0</sup> С	517	510	455	Більш 600	600	
3	Питомий електроопір, Ом·см, при 150 <sup>0</sup> С при 300 <sup>0</sup> С	$10^{8,1}$	$10^{7,3}$	$10^{7,9}$	–	–	
		$10^{5,9}$	$10^{5,6}$	$10^{5,2}$	$10^{12,4}$	$10^{11,4}$	
4	Тк-100, <sup>0</sup> С	156	110	146	671	531	

Встановлені властивості покриттів із застосуванням зазначених складів скла (табл.4) підтвердили можливість одержання заданого комплексу дилатометричних та електрофізичних властивостей шляхом спрямованого формування фазового складу покриттів.

Таблиця 4 – Дилатометричні та електрофізичні властивості склокристалічних покриттів на основі складів стекол Cu-1 – Cu-5

№ п/п	Найменування властивостей скла	Номер скла					
		Cu-1	Cu-2	Cu-3	Cu-4	Cu-5	
1	ТКЛР, К <sup>-1</sup>	$\alpha_{20-300} \cdot 10^7$	137,6	121,4	91,2	86,7	110,6
		$\alpha_{20-400} \cdot 10^7$	150,9	137,2	95,6	89,4	107,2
2	ТПР, °С	Більш 600	Більш 600	540	Більш 600	600	
3	Питомий електроопір, Ом·см, при 150°С при 300°С	$10^{9,2}$	$10^{11,0}$	$10^{11,2}$	–	–	
		$10^{6,9}$	$10^{7,8}$	$10^{7,6}$	$10^{11,3}$	$10^{11,1}$	
4	Тк-100, °С	218	286	280	695	509	

У результаті досліджень особливостей та закономірностей формування покриттів на міді виявлено, що метод нанесення (облив, електрофорез) істотно впливає на структуру покриття. Так, метод обливу (рис.6 а) не дозволяє одержати досить високий ступінь суцільності покриття внаслідок низької, порівняно з електрофоретичним методом, щільності початкового покриття, яке зазнає термічного оброблення.

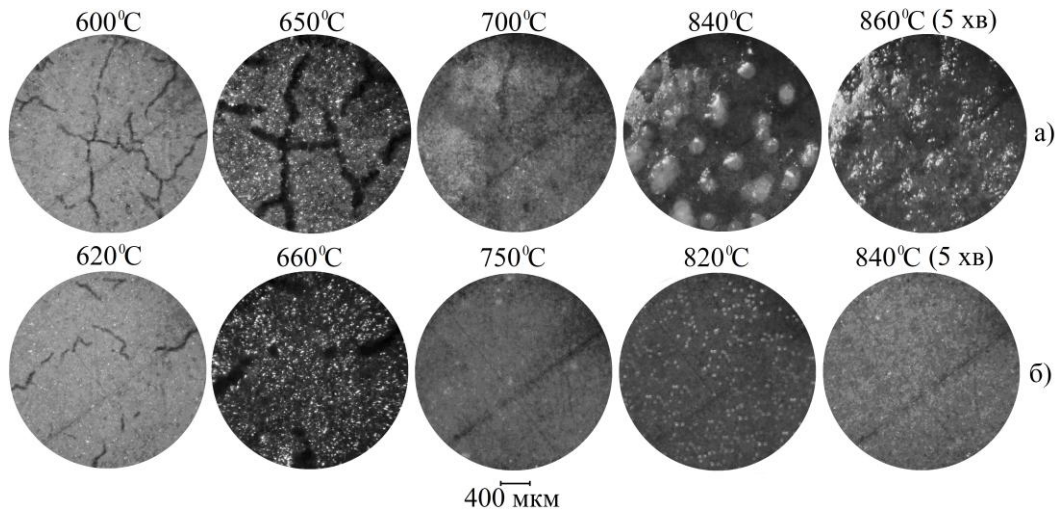


Рисунок 6 – Характер формування поверхні покриття залежно від методу нанесення: а – облив; б – електрофорез

У шостому розділі наведено результати виробничих випробувань розроблених складів склокристалічних покриттів на алюмінії.

У виробничих умовах підприємства ТОВ «Агромат-Декор» здійснено випробування склокристалічного покриття на алюмінії марки А0 з метою виявлення його придатності для використання в якості електричної ізоляції

плівкових малопотужних нагрівальних елементів та світлодіодних панелей. Покриття нанесено методом трафаретного друку і випалено в конвеєрній печі при температурі 570-590<sup>0</sup>С протягом 20-25 хвилин.

У результаті здійснених випробувань встановлено, що розроблені склади покриттів за значенням водостійкості та питомого електричного опору не поступаються аналогам і відповідають вимогам, які висуваються до покриттів електроізоляційного призначення.

У додатках наведено приклад програми для розрахунку складу скла з необхідними характеристиками, акт виробничих випробувань розробленого складу скла для електроізоляційного покриття на алюмінії, технологічна інструкція на виготовлення покриттів для малопотужних плівкових нагрівачів та довідка про впровадження матеріалів дисертаційної роботи в практику навчального процесу.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі на основі комплексних досліджень процесів, які відбуваються при формуванні емалевих покриттів, а також зміни властивостей легкоплавких боросилікатних стекол від їх складу було вирішено науково-технічну задачу, спрямовану на розробку нових електроізоляційних склоемалевих і склокристалічних покриттів на алюмінії та міді.

Результати проведених досліджень дозволили сформулювати наступні висновки:

1. Розроблено новий метод розрахунку залежно від складу та температури значень в'язкості багатокомпонентних боросилікатних стекол, який дозволяє з достатньою точністю проектувати склади емалей із заданим температурним режимом випалу. Основу методу складають математичні моделі, які є адекватними і в широкому температурному інтервалі описують залежність в'язкості стекол від їх складу як в розплавленому, так і розм'якшеному стані.

2. Дослідженнями з використанням високотемпературного мікроскопа встановлено основні закономірності формування емалевих покриттів залежно від температурно-часових умов їх випалу, на основі яких сформульовано вимоги до значень властивостей склофрит як основи для одержання бездефектних покриттів на алюмінії. Причому відзначено, що суцільність і дефектність емалевих покриттів, як на алюмінії, так і на міді залежить від кількості тріщин-розривів, які утворюються в початковий період випалу при температурі нижче температури початку розм'якшення скла. Ширина зазначених дефектних тріщин прямопропорційна до поверхневого натягу та в'язкості скла в температурній області його розм'якшення та обернено-пропорційна до значення ТКЛР стекол.

Склофрити для одержання бездефектних електроізоляційних покриттів на алюмінії повинні мати значення ТКЛР більше  $130 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , дилатометричну температуру початку розм'якшення менше 470<sup>0</sup>С, поверхневий натяг менше 0,270 Н/м, питомий електричний опір при 150<sup>0</sup>С не менше  $10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$  (Тк-100 більше 220<sup>0</sup>С) і максимально можливу водостійкість.

3. Виконаний із використанням математичного моделювання аналіз технологічних та експлуатаційних властивостей лужних боросилікатних стекел засвідчив, що основою для одержання безсвинцевих електроізоляційних покриттів на алюмінії з температурою випалу менше  $600^{\circ}\text{C}$  можуть бути полілужні стекла, вміст компонентів у яких змінюється в наступних межах (мол.%):  $\text{Li}_2\text{O}$  10-12;  $\text{Na}_2\text{O}$  9-20;  $\text{K}_2\text{O}$  7-15;  $(\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$  38-45;  $\text{TiO}_2$  7-13;  $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MeO})$  7-15, при сумарному вмісті лужних оксидів, рівному 27-36 мол.%.

Експериментальними дослідженнями встановлено вплив різних оксидів на властивості базових боросилікатних стекел, на основі встановлених закономірностей обґрунтовано вибір оптимальних складів склофрит для одержання безсвинцевих електроізоляційних покриттів на алюмінієвих підкладках для товстоплівкових мікросхем і нагрівачів. Відзначено при цьому, що підвищенню міцності зчеплення покриттів з алюмінієм сприяє введення до складу склофрит оксидів вісмуту та міді.

4. Введення до складу композицій для одержання електроізоляційних покриттів на алюмінії тонкодисперсного динасу в кількості до 20 мас.ч сприяє підвищенню ТКЛР, температури початку розм'якшення та питомого електричного опору склокристалічних покриттів на їх основі.

5. Порівняльними дослідженнями властивостей луговмісних та безлужних стекел і покриттів на їх основі встановлено, що електроізоляційні емалеві покриття на міді з температурою розм'якшення вище  $600^{\circ}\text{C}$  можуть бути одержанні електрофоретичним осадженням із неводних суспензій, стекел, які не кристалізуються в оксидній системі  $\text{MgO-CaO-BaO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

Дослідженнями з використанням високотемпературного мікроскопа основних закономірностей формування емалевих і склокристалічних покриттів на міді встановлено температурно-часові умови їх випалу.

6. Розроблені склади склофрит для електроізоляційних покриттів на алюмінії пройшли виробничі випробування на ТОВ «Агромат-Декор» і підтвердили можливість використання їх в якості електричної ізоляції алюмінієвих підкладок для малопотужних плівкових нагрівачів, розроблено технологічну інструкцію на виробництво кінцевої продукції.

## СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Голеус, В. І. Вплив лужних оксидів на властивості емалей для алюмінію [Текст] / В.І. Голеус, Ан.А. Салей, Т.Ф. Шульга // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2013. – № 64. – С. 34-38.

*Здобувачем виконано дослідження фізико-хімічних властивостей стекел і зроблено основні висновки щодо отриманих результатів.*

2. Голеус, В. И. Расчет вязкости эмалевых стекел в области температур размягчения [Текст] / В.И. Голеус, Ан.А. Салей // Стекло и керамика. – 2014. – № 9. – С. 38-40.

*Здобувачем виконано пошук і систематизацію даних різних науково-технічних джерел щодо залежності температури, при якій в'язкість дорівнює*



$10^9$ - $10^{13}$  П оксидного скла від його хімічного складу, їх математичну обробку та аналіз отриманих даних.

3. Голеус, В. І. Дослідження формування емалевих покриттів на алюмінії [Текст] / В.І. Голеус, Ан.А. Салей // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – Т. 15 – №3. – С. 672-676.

*Здобувачем встановлено основні закономірності формування покриттів на алюмінії.*

4. Голеус, В. И. Расчет вязкости расплавов боросиликатных эмалей в зависимости от их состава и температуры [Текст] / В.И. Голеус, Ан.А. Салей // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – № 1. – С. 44-47.

*Здобувачем виконано пошук і систематизацію даних різних науково-технічних джерел щодо в'язкості багатокомпонентних розплавів оксидного скла від його хімічного складу для встановлення температурного режиму випалу емалей, їх математичну обробку та аналіз отриманих даних.*

5. Пат. UA 106166 C2 Україна, МПК (2014.01) C 03 C 8/02 (2006.01), C 23 D 5/00. Емаль [Текст] / Голеус В. І., Шульга Т. Ф., Салей Ан. А. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ «Укр. держ. хім.-техн. ун-т» – № а 201308629; заявл. 09.07.13; опубл. 25.07.14, Бюл. № 14. – 4 с.

*Здобувачем розроблено склади скла, призначеного для емалювання алюмінію та його сплавів.*

6. Пат. UA 106167 C2 Україна, МПК (2014.01) C 03 C 8/02 (2006.01), C 23 D 5/00. Емаль для алюмінію [Текст] / Голеус В. І., Шульга Т. Ф., Салей Ан. А. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ «Укр. держ. хім.-техн. ун-т» – № а 201308632; заявл. 09.07.13; опубл. 25.07.14, Бюл. № 14. – 4 с.

*Здобувачем розроблено склади скла, визначено можливість одержання на його основі покриття на алюмінії, його фізико-хімічні властивості та зроблено основні висновки.*

7. Салей, Ан. А. Емалі для алюмінію електротехнічного призначення [Текст] / Ан. А. Салей, Т. Ф. Шульга, В. І. Голеус // IV Міжн. конфер.: IV Міжн. конфер. студ., аспір. та молод. вчених з хімії та хім. техн. НТУУ КПІ, ХТФ / Нац. техн. унів. Укр. «Київ. політехн. унів.» – К., 2012. – С. 219.

*Здобувачем досліджено вплив  $\text{CuO}$  та  $\text{ZrO}_2$  на хімічну стійкість і питомий електричний опір емалі для алюмінію.*

8. Салей, Ан. А. Електроізоляційні склопокриття для алюмінію [Текст] / Ан. А. Салей, Т. Ф. Шульга, В. І. Голеус // Всеукр. конкурс студ. наук. робіт з напр. «Хіміч. техн.»: тези допов. Всеукр. конкурс студ. наук. робіт з напр. «Хіміч. техн.» / Держ. вищий навч. закл. «Укр. держ. хім.-техн. унів.» – Дніпропетровськ, 2012. – С. 32.

*Здобувачем розроблено кількісні та речовинні склади емалевих шлікерів і визначено основні технологічні параметри одержання за шлікero-випалювальною технологією електроізоляційних покриттів на алюмінії.*

9. Салей, Ан. А. Дослідження впливу оксиду ніобію на властивості склоемалей для алюмінію [Текст] / Ан. А. Салей, Т. Ф. Шульга, В. І. Голеус // VI Міжн. наук.-техн. конфер.: тези допов. VI Міжн. наук.-техн. конфер. студ.,

аспір. та молод. вчених ДВНЗ УДХТУ / Держ. вищий навч. закл. «Укр. держ. хім.-техн. унів.» – Дніпропетровськ, 2013. – С. 178.

*Здобувачем досліджено вплив Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на хімічну стійкість і питомий електричний опір емалі для алюмінії.*

10. Салей, Ан. А. Склопокриття для міді електротехнічного призначення [Текст] / Ан. А. Салей, К. К. Циганова, Т. Ф. Шульга, В. І. Голеус // Межд. науч.-техн. конфер.: тезиси докл. Межд. науч.-техн. конфер. «Технол. и примен. огнеупор. и техническ. керам. в промышлен.» ПАО «УкрНИИ Огнеупоров им. А. С. Бережного»/ Публ. акц. общ. «Укр. научн.-исслед. инст. огнеуп. им. А. С. Бережного» – Харьков, 2013. – С. 81-82.

*Здобувачем встановлено технологічні параметри одержання покриттів на міді електрофоретичним методом.*

11. Салей, Ан. А. Дослідження формування контактного шару емаль-алюмінії [Текст] / Ан. А. Салей, Т. Ф. Шульга, В. І. Голеус // Межд. науч.-техн. конфер.: тезиси докл. Межд. науч.-техн. конфер. «Физ.-хим. пробл. в техн. тугоплавких неметалл. и силикатн. матер.» / Держ. вищий навч. закл. «Укр. держ. хім.-техн. унів.» – Дніпропетровськ, 2013. – С. 101.

*Здобувачем визначенні умови отримання міцного зчеплення покриття на алюмінії.*

12. Салей, Ан. А. Дослідження впливу ситалізованої добавки на термічні властивості покриття для алюмінію [Текст] / Ан. А. Салей, В. І. Голеус // Межд. науч.-техн. конфер.: тезиси докл. Межд. науч.-техн. конфер. «Технол. и примен. огнеупор. и техническ. керам. в промышлен.» ПАО «УкрНИИ огнеупоров им. А. С. Бережного»/ Публ. акц. общ. «Укр. научн.-исслед. инст. огнеуп. им. А. С. Бережного». – Харьков, 2014. – С. 70-71.

*Здобувачем обґрунтовано доцільність введення добавок до складу скла, які підвищують ТКЛР, встановлено раціональний вміст даних добавок.*

13. Прудникова, І. І. Електрофоретичне нанесення склокристалічних покриттів на сталь [Текст] / І. І. Прудникова, Ан. А. Салей, В. І. Голеус // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» / Держ. вищий навч. закл. «Укр. держ. хім.-техн. унів.» – Дніпропетровськ, 2015. – С. 34.

*Здобувачем здійснено дослідження, спрямовані на підбір параметрів електрофоретичного нанесення покриттів.*

## АНОТАЦІЯ

**Салей А. А. Склоемалеві та склокристалічні електроізоляційні покриття для виробів з кольорових металів – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, 2016.

Дисертаційна робота присвячена розробці методів проектування складів оксидного скла із заданим комплексом властивостей та розробці на їх основі скла

для одержання електроізоляційних скло- та склокристалічних покриттів для плівкових нагрівальних елементів та індукторів з алюмінію та міді, відповідно.

Розроблені математичні моделі, призначені для розрахунку в'язкості стекел в межах  $10^{0,13}$ - $10^7$ Па та температури, при яких в'язкість їх знаходиться в межах  $10^9$ - $10^{13}$ Па, розширюють наявні розробки в кількісному та якісному плані. Сформульовано основні тенденції зміни властивостей скла від його хімічного складу, як основа вибору базових складів стекел для одержання на їх основі електроізоляційних скло- та склокристалічних покриттів для алюмінію та міді.

У роботі досліджено взаємозв'язок між технологічними властивостями стекел, їх хімічним складом і закономірностями (механізмами) формування електроізоляційного покриття на підкладках із кольорових металів.

Розроблено склади емалевих шлікерів та основні технологічні параметри одержання на їх основі відповідних покриттів.

**Ключові слова:** скло, розплав, електроізоляційні покриття, плівковий нагрівальний елемент, індуктор, математична модель, в'язкість, температура склування, температура початку розм'якшення, коефіцієнт лінійного розширення, тріщина-розрив, питомий електричний опір.

## АННОТАЦІЯ

**Салей А. А. Стеклоэмалевые и стеклокристаллические электроизоляционные покрытия для изделий из цветных металлов – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск, 2016.

Диссертационная работа посвящена разработке методов проектирования составов оксидных стекел с заданным комплексом свойств и получению на их основе стекел для электроизоляционных стекло- и стеклокристаллических покрытий для пленочных нагревательных элементов и индукторов из алюминия и меди, соответственно.

Разработанные математические модели, которые предназначены для расчета вязкости стекел в пределах  $10^{0,13}$ - $10^7$ Па и температуры, при которых вязкость их находится в пределах  $10^9$ - $10^{13}$ Па, расширяют существующие разработки в количественном и качественном плане.

Сформулированы основные тенденции изменения свойств стекла от их химического состава, как основа выбора базовых составов стекел для получения на их основе электроизоляционных стекло- и стеклокристаллических покрытий для алюминия и меди.

В работе исследована взаимосвязь между технологическими свойствами стекла, его химическим составом и закономерностями (механизмами) формирования электроизоляционного покрытия на подложках из цветных металлов. Отмечено, что сплошность и дефектность эмалевых покрытий, как на алюминии, так и на меди зависит от количества трещин-разрывов, которые образуются в начальный период обжига при температуре ниже температуры

начала размягчения стекла. Ширина указанных дефектных трещин прямо пропорциональна поверхностному натяжению и вязкости стекла в температурной области его размягчения и обратно пропорциональна значениям ТКЛР стекол.

Стеклофритты для получения бездефектных электроизоляционных покрытий на алюминии должны иметь значения ТКЛР более  $130 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , дилатометрическую температуру начала размягчения менее  $470^\circ\text{C}$ , поверхностное натяжение менее  $0,270 \text{ Н/м}$ , удельное электрическое сопротивление при  $150^\circ\text{C}$  не менее  $10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$  ( $T_k-100$  более  $220^\circ\text{C}$ ) и максимально возможную водостойчивость.

Экспериментальными исследованиями установлено влияние различных оксидов на свойства базовых боросиликатных стекол, на основе установленных закономерностей выполнен обоснованный выбор оптимальных составов стеклофритт для получения бессвинцовых электроизоляционных покрытий на алюминиевых подложках для толсто пленочных микросхем и нагревателей. Отмечено при этом, что повышению прочности сцепления покрытий с алюминием способствует введение в состав стеклофритт оксидов висмута и меди.

Сравнительными исследованиями свойств щелочесодержащих, бесщелочных стекол и покрытий на их основе установлено, что электроизоляционные эмалевые покрытия на меди с температурой размягчения выше  $600^\circ\text{C}$  могут быть получены электрофоретическим осаждением из неводных суспензий некристаллизующихся стекол в оксидной системе  $\text{MgO-CaO-BaO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Исследованиями с использованием высокотемпературного микроскопа основных закономерностей формирования эмалевых и стеклокристаллических покрытий на меди установлены температурно-временные условия их обжига.

Композиционный материал на основе двух фритт, нанесенный на медь электрофоретическим способом, позволяет предотвратить появление дефектов в покрытии при обжиге и получить плотные стеклокристаллические покрытия с равномерно распределенной кристаллической фазой в структуре.

Разработаны составы эмалевых шликеров и основные технологические параметры получения электроизоляционных стекло- и стеклокристаллических покрытий для алюминия и меди. Техническая новизна принятых в диссертационной работе решений подтверждена двумя патентами Украины.

**Ключевые слова:** стекло, расплав, электроизоляционные покрытия, пленочный нагревательный элемент, индуктор, математическая модель, вязкость, температура стеклования, температура начала размягчения, коэффициент линейного расширения, трещина-разрыв, удельное электрическое сопротивление.

## THE SUMMARY

**Salei A. A. Glass enamel and glasscrystalline electroinsulating covers for non-ferrous metal products – Manuscript.**

The dissertation for the scientific degree of Candidate of Technical Sciences in specialty 05.17.11 – technology of refractory nonmetallic materials. – The State Higher Educational Institution "Ukrainian State University of Chemical Technology", Dnipropetrovs'k, 2016.

The thesis is devoted to the development of design methods of compositions of oxidic glass with the set complex of properties and the development of glass on the basis of these methods for receiving glass enamel and glasscrystalline electroinsulating covers for film heating components and inductors made of aluminum and copper correspondingly.

The developed mathematical models, which are intended for calculation of glass viscosity within  $10^{0.13}$ - $10^7$  P and temperatures at which their viscosity is in limits  $10^9$ - $10^{13}$  P, expand the existing development in the quantitative and qualitative plan. There are formulated main tendencies of change of glass properties concerning with their chemical composition as a basis of a choice of basic glass compositions for receiving glass enamel and glasscrystalline electroinsulating covers on the basis of them.

This work presents the bond of glass technological properties, their chemical composition and regularities (mechanisms) formation of an electroinsulating covers for non-ferrous metal.

Structures of enamel slips compositions and the key technological parameters of receiving corresponding coverings on their basis are developed.

**Keywords:** glass, fusion, electroinsulating covers, film heating component, inductor, mathematical model, viscosity, vitrification temperature, fusion point temperature, coefficient of linear expansion, tension crack, specific electric resistance.