

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

Лісачук Георгій Вікторович

УДК 666.295

**СКЛОКРИСТАЛІЧНІ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНІ  
ПОКРИТТЯ ПО КЕРАМІЦІ  
З РЕГУЛЬОВАНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Харків – 2003

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей  
Національного технічного університету „Харківський політехнічний інститут”  
Міністерства освіти і науки України, м. Харків.

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор  
**Рищенко Михайло Іванович**,  
Національний технічний університет  
„Харківський політехнічний інститут”,  
завідувач кафедри технології кераміки, вогнетривів,  
скла та емалей.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор  
**Голеус Віктор Іванович**,  
Український державний хіміко-технологічний  
університет, м. Дніпропетровськ,  
завідувач кафедри хімічної технології кераміки та скла;

доктор технічних наук, професор  
**Ситник Римма Дмитрівна**,  
Національний технічний університет  
„Харківський політехнічний інститут”,  
професор кафедри органічної хімії;  
доктор технічних наук, професор  
**Гивлюд Микола Миколайович**,  
Національний університет  
„Львівська політехніка”, м. Львів,  
завідувач кафедри хімічної технології силікатів.

Провідна установа: Національний технічний університет України  
„Київський політехнічний інститут”,  
кафедра хімічної технології кераміки і скла,  
Міністерство освіти і науки України, м. Київ.

Захист відбудеться “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2003 р. о \_\_\_ годині на засіданні спеціалізованої  
вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті „Харківський політехнічний  
інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету  
„Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2003р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради

Сахненко М.Д.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Інтенсифікація промислового виробництва та розвиток різних областей науки і техніки зумовлюють необхідність розробки матеріалів, які характеризуються спеціальними, іноді унікальними фізичними, хімічними та механічними властивостями. До них відносяться різноманітні тугоплавкі неметалічні і силікатні, в тому числі склокристалічні, матеріали та покриття.

Властивості таких матеріалів дозволяють використовувати вироби із склокристалічними покриттями в складних умовах експлуатації при одночасній дії декількох руйнуючих факторів (різких перепадів температури, агресивних середовищ, абразивного зносу та різних видів випромінювання). З точки зору означених вимог експлуатації найбільш перспективними є склокристалічні покриття на основі багатокomпонентних оксидних систем, які дають можливість отримання різних кристалічних структур, що є основою вищезазначених поліфункціональних матеріалів та покриттів. Отримання останніх забезпечить доведення експлуатаційних характеристик вітчизняних керамічних матеріалів до рівня світових аналогів.

Оскільки керамічні технології відзначаються великими енерговитратами, на даний час розвинуто масове впровадження швидкісної термообробки виробів. Слід відзначити, що фундаментальні дослідження в області створення склокристалічних матеріалів виконувались, головним чином, для умов високотемпературного та тривалого синтезу. У зв'язку з цим, однією з важливих задач сучасного матеріалознавства є створення теоретичних основ отримання нових поліфункціональних покриттів для умов швидкісного випалу. Першочерговою потребою стає наукове обґрунтування процесів фазоутворення, що відбуваються при синтезі склокристалічних покриттів в зазначених умовах. Застосування енергозберігаючих технологій вимагає встановлення закономірностей протікання процесів, що приводять до формування заданих властивостей та структури матеріалів.

Виходячи з вищезазначеного, важливим є встановлення механізмів керування якісним та кількісним фазовим складом поліфункціональних склокристалічних покриттів з метою регулювання їх властивостей. В цьому напрямку актуальним є опрацювання системного підходу до розробки покриттів із заданими властивостями. Розв'язання цієї важливої проблеми можливо тільки шляхом створення загальної концепції та науково обґрунтованої методології розробки покриттів такого типу на основі встановлення фізико-хімічних закономірностей керованого фазоутворення.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалася згідно з: Програмою РЦ.Ц.003 та Постановою Держплану УРСР від 28.01.1981 р.; Постановами Ради Міністрів УРСР № 520 від 27.12.1983 р.; та № 450 від 26.11.1984 р.; Програмою РНЦ.003 „Матеріалоемність”, підпрограмою РН.55.13.Ц „Розробити і впровадити нові будівельні матеріали і технології” 1981-1985 р.р.; Постановою Президії АН УРСР № 474 від 27.12.1985 р.,шифр2.17.1.1; Програмою 0.36.02.01.06 та Постановою ДКНТ № 265 від 28.07.1987 р.; Поста-новою Ради Міністрів УРСР № 350 від 10.11.1987 р.; Наказом Мінвузу УРСР № 448 від 19.11.1987 р.; Програмою 10 ГЗН РМ УСРС №350 от 10.11.1987г.; Нака-зом Мінвузу УРСР № 78 від 21.03.1991 р. (Тема М 5102 „Дослідити поліфункціо-нальні неметалеві покриття по кераміці на основі тугоплавких оксидів і видати рекомендації про оптимальні склади покриттів, які забезпечують основні фізико-хімічні властивості виробів”); Постановою ДКНТ України № 12 від 04.05.1992 р. (Тема КН 5106 „Створення нових технологій виготовлення керамічних виробів з композиційними неметалевими покриттями”, № Д.Р. 0195U000109); Програмою Мінвузу України 06.02-МВ/94 від 18.11.1994, „Високоєфективні технології синтезу, у тому числі низькотемпературного, тугоплавких сполук і створення нових керамічних композиційних та конструкційних матеріалів з заданими функціональними властивостями” (Тема М 5114 „Створення високоєфективної технології одержання поліфункціональних неметалічних покриттів по кераміці з температурою формування не більш 1280 °С”, № Д.Р. 0195U009048); Координа-ційним планом Міносвіти, за наказом № 37 від 13.02.1997р. (Тема М 5126 „Дос-лідження субсолідусного стану багатокомпонентних оксидних систем з метою одержання поліфункціональних покриттів по кераміці різного призначення”, № Д.Р. 0197U001931); Наказом Міністерства науки України № 72 від 17.03.1997, ДФФД (Тема КН 5127 3.4/199 „Розробка теоретичних основ отримання низько-температурних покриттів по кераміці, які швидко кристалізуються, методом ре-гульованого фазоутворення”, № Д.Р. 0198U001059); Наказом ХДПУ № 6-II від 04.01.2000 р. (Тема М 5132 „Розробка теоретичних основ одержання скломатрич-них композиційних покриттів та матеріалів на основі скла системи  $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-TiO_2$  з використанням метода скерованої кристалізації та організованої мікрогетерогенності”); Наказом Міністерства освіти і науки України від 05.11.2002 р. № 633 (Тема М 5136 „Теоретичні основи низькотемпературного синтезу нового класу високостійких склокристалічних матеріалів та покриттів”, № Д.Р. 0103U001530).

**Мета і задачі досліджень.** Метою дисертаційної роботи є розробка науко-вих основ створення поліфункціональних склокристалічних покриттів по кераміці з регульованими властивостями на основі встановлення фізико-хімічних закономірностей керованого фазо- та структуроутворення в умовах швидкісної термообробки.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

- обґрунтувати вибір базових багатокомпонентних оксидних систем для синтезу поліфункціональних склокристалічних покриттів, які забезпечують високі показники експлуатаційних властивостей керамічних матеріалів;
- встановити субсолідусну будову та поверхню ліквідуса маловивчених безлужних борвміщуючих систем для визначення частин цих систем, які є перспективними для отримання склоподібних та склокристалічних покриттів, при різних температурах;
- теоретично обґрунтувати можливість формування склокристалічних ком-позицій із заданими характеристиками на підставі встановлення закономірностей кристалізації заданих фаз та їх кількісного співвідношення в субсолідусній області базових багатокомпонентних систем;
- визначити вплив хімічного складу багатокомпонентних склокристалічних покриттів на їх властивості, провести прогнози термодинамічні розрахунки кінцевого фазового складу для встановлення шляхів регулювання властивостей таких покриттів;
- виявити взаємозв'язок процесів склоутворення та кристалізації модельних стекол, а також факторів, що визначають умови формування кристалічних фаз при розробці енергозберігаючих технологій;
- дослідити структуру модельних стекол та фазовий склад продуктів їх кристалізації у взаємозв'язку з хімічним складом та властивостями покриттів;
- встановити закономірності формування моно- та полікристалічних склопокриттів, отриманих методом спрямованої кристалізації з використанням принципу організованої мікрогетерогенності, а також методом армування скломатриці кристалічним наповнювачем;
- розробити склади поліфункціональних склокристалічних покриттів із заданими властивостями (термостійких, зносостійких, хімічно стійких та тих, які екранують електромагнітне випромінювання) та оптимізувати технологічні параметри їх отримання;
- реалізувати результати досліджень в умовах виробництва та навчальному процесі.

*Об'єкт дослідження* – склокристалічні покриття в системі  $R_2O-RO-B_2O_3-Al_2O_3-RO_2$  при термообробці в інтервалі температур 700-1250 °С.

*Предмет досліджень* – закономірності структурно-керованого синтезу полі-функціональних склокристалічних покриттів із заданим комплексом експлуатаційних властивостей.

*Методи досліджень.* Структура та фазовий склад матеріалів визначалися за допомогою взаємодоповнюючих методів фізико-хімічного аналізу: петрографічного, рентгенофазового, диференціально-термічного, електронно-мікроскопічного, рентгенофлюоресцентного, лазерної мас-спектроскопії, а також інфрачервоної спектроскопії. Вивчення будови системи  $R_2O-RO-B_2O_3-Al_2O_3-RO_2$  ( $R_2O = Li_2O, Na_2O, K_2O$ ;  $RO = MgO, CaO, ZnO, SrO, BaO$ ;  $R_2O_3 = B_2O_3, Al_2O_3$ ;  $RO_2 = SiO_2, TiO_2, ZrO_2$ ) проводилися з використанням термодинамічного, геометро-топологічного та фізико-хімічних методів. Властивості покриттів визначалися згідно з діючими ДСТУ, ГОСТами та стандартами ISO. Обробка експериментальних даних та оптимізація складів покриттів здійснювались із залученням методів планування експерименту, математичної статистики, а також з використанням запропонованої розрахункової методики визначення кінцевого складу продуктів термообробки шихтових сумішей.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше отримано такі результати:

- на підставі систематичних досліджень субсолідусної будови багатокомпонентних систем, процесів структуро- та фазоутворення, геометро-топологічних характеристик фаз сформульовані, науково і експериментально обґрунтовані закономірності формування склокристалічних поліфункціональних покриттів по кераміці, отриманих за ситальною та композиційною технологією в умовах швидкісних режимів синтезу. Ці закономірності базуються на встановленні температурно-часових меж протікання фазових переходів у стеклах та покриттях;

- отримано нові наукові дані про субсолідусну будову найбільш технологічних областей систем  $CaO - MgO - B_2O_3 - SiO_2$ ,  $CaO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ ,  $CaO - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$  і надано повну геометро-топологічну характеристику кристалічних новоутворень, побудовані поверхні ліквідусу в титанвміщуючих боросилікатних системах, доповнені відомості про склоутворення і фазові переходи в чотири-компонентних боросилікатних системах, які містять оксиди титану, цинку, кальцію, магнію;

- побудовано математичні моделі впливу хімічного складу на основні експлуатаційні властивості покриттів, що містять різноманітну кристалічну фазу. Встановлено залежності, які дозволяють визначати оптимальні межі основних компонентів покриттів у взаємозв'язку із заданими показниками їх властивостей;

- науково обґрунтована методологія розробки поліфункціональних склокристалічних покриттів по кераміці, що дозволяє з великою долею ймовірності визначати раціональні умови синтезу заданих фаз, мінімізувати фактор часу на усіх етапах розробки покриттів з комплексом підвищених експлуатаційних властивостей.

На підставі встановлених закономірностей теоретично обґрунтована та експериментально доведена можливість регулювання властивостей моно- і полікристалічних покриттів по кераміці шляхом формування заданого фазового складу та керування процесами структуроутворення.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

Проведені фізико-хімічні дослідження багатокомпонентних систем оксидів дозволили обґрунтувати оптимальні співвідношення вихідних компонентів покриттів та визначити температурні межі направленої формування заданих кристалічних фаз. Високий ступінь достовірності результатів дозволяє викорис-товувати отримані дані при проведенні наукових досліджень та проектуванні нових складів покриттів, а також у навчальному процесі, оскільки вони суттєво доповнюють базу даних з субсолідусного стану багатокомпонентних систем.

Запропоновано ряд технологічних рішень, які пройшли промислово апробацію та впроваджені у виробництво кераміки, а саме:

- спосіб та технологічні параметри одержання покриттів по кераміці;
- нефритовані покриття прискореного випалу з температурою формування до 1100 °С для будівельної кераміки;
- нефритовані покриття з температурою формування до 1250 °С для санітарно-будівельної кераміки;
- фритовані різнофактурні склокристалічні покриття по кераміці швидкісного випалу з температурою формування від 750 до 950 °С для будівельної кераміки;
- фритовані скловидні покриття по кераміці швидкісного випалу з температурою формування 880 – 960 °С для будівельної та сувенірної кераміки.

**Особистий внесок здобувача.** Дисертація ґрунтується на матеріалах науково-дослідних робіт, які були виконані безпосередньо автором та за його участю на протязі 1980-2003 р.р., згідно з державними завданнями та господар-чими договорами, де здобувач був керівником та відповідальним виконавцем.

Автору належить постановка задачі досліджень та забезпечення її виконання, керівництво та безпосередня участь в експериментальних дослідженнях, математична обробка, аналіз та інтерпретація наукових результатів, узагальнення отриманої інформації та формулювання висновків. Здобувач приймав безпосередню участь у розробці та реалізації методик лабораторних досліджень та впровадженні наукових результатів у промисловість.

У спільні публікації за темою дисертації автор зробив переважний внесок. Вклад співавторів публікацій полягає в участі в експериментальних дослідженнях та здійсненні промислових випробувань під керівництвом та при безпосередній участі здобувача, обговоренні отриманих результатів, а також у підготовці публікацій за результатами досліджень.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертаційної роботи доповідалися на Всесоюзній конференції „Неорганические жаростойкие материалы, их применение и внедрение в

народном хозяйстве” (Кемерово, 1982 р.), Всесоюзній координаційній науково-технічній нараді “Пути использования вторичных ресурсов для производства строительных материалов и изделий” (Чимкент, 1986 р.), Міжреспубліканській конференції молодих вчених (Київ, 1987р.), VIII обласній науковій конференції “Использование отходов производства в строительной индустрии” (Ростов-на-Дону, 1988 р.); Всесоюзній конференції „Фундаментальные исследования и новые технологии в строительном материаловедении” (Белгород, 1989 р.); науково-технічній нараді “Керамика-90” (Москва, 1990 р.); II з’їзді керамічного товариства СРСР (Москва, 1991р.); Всесоюзній конференції “Физико-химические проблемы материаловедения и новые технологии” (Белгород, 1991 р.); науково-практичній конференції “Ресурсозберігаючі технології і матеріали в будівництві і будівельній індустрії” (Харків, 1992 р.); Міжнародній науково-технічній конференції “Комп’ютер: наука, техніка, технологія, освіта і здоров’я” (Харків-Мішкольц, 1994 р.); Міжнародній конференції “Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций” (Белгород, 1995 р.); Міжнародній конференції “Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов” (Мінськ, 2000 р.); Міжнародній конференції “Качество, безопасность, энерго- и ресурсосбережение в промышленности строительных материалов и строительстве на пороге XXI столетия” (Белгород, 2000 р.); Міжнародних науково-технічних конференціях “Технологія і використання вогнетривів і технічної кераміки в промисловості” (Харків, 2001, 2003 рр.); IV Всеукраїнській науково-методичній конференції з міжнародною участю „Екологія та інженерія. Стан, наслідки, шляхи створення екологічно чистих технологій” (Дніпродзержинськ, 2002 р.); Міжнародній науково-методичній конференції „Экология – образование, наука и промышленность” (Белгород, 2002 р.); Міжнародному конгресі „Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии”, присвяченій 150-річчю В.Г.Шухова (Белгород, 2003 р.); науково-технічній конференції „Перспективні напрямки розвитку науки і технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів” (Дніпропетровськ, 2003 р.).

**Публікації.** Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 74 наукових працях, а саме 1 монографії, 32 статтях (з них 31 стаття у наукових фахових виданнях), 9 патентах України, 14 авторських свідоцтвах та 18 тезах доповідей.



**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, 10 розділів, висновків, 2 додатків. Повний обсяг дисертації складає 547 сторінок; 31 ілюстрація по тексту, 78 ілюстрація на 68 сторінках; 44 таблиці по тексту, 50 таблиць на 44 сторінках; 2 додатки на 103 сторінках; 388 найменувань використаних літературних джерел на 36 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми роботи, сформульовано мету досліджень та шляхи її досягнення, висвітлено наукове і практичне значення результатів досліджень, надано загальну характеристику роботи.

**Перший розділ** присвячено аналізу науково-технічної літератури з питань отримання склокристалічних покриттів по кераміці. Систематизовано дані вітчизняних та закордонних авторів про сучасні розробки в області синтезу функціональних склокристалічних матеріалів з урахуванням їх призначення.

Проаналізовано існуючі шляхи отримання склокристалічних покриттів по кераміці. Узагальнено результати досліджень, спрямованих на встановлення основних чинників, які обумовлюють формування структури та комплексу властивостей склокристалічних покриттів.

В наш час спостерігається зростання практичного інтересу до поліфункціональних склокристалічних покриттів по кераміці, здатних значно покращити властивості традиційних керамічних матеріалів і розширити області їх використання. Однак, аналіз досліджень в області створення таких покриттів показав, що загальній теорії кристалізації неорганічних стекел приділяється багато уваги, але питання, пов'язані з встановленням механізму фазоутворення та формування структури склокристалічних покриттів на основі багатокомпонентних систем, розглянуті недостатньо та потребують подальшого вивчення. Незважаючи на попередні дослідження, теоретичні положення щодо синтезу склокристалічних покриттів по кераміці, які отримують в умовах швидкісної низькотемпературної термообробки, не сформульовані.

Узагальнення літературних даних дозволило встановити, що найбільш перспективною для отримання поліфункціональних склокристалічних покриттів по кераміці з підвищеними хімічними, термічними і механічними характеристиками є багатокомпонентна система  $R_2O - RO - R_2O_3 - RO_2$  ( $R_2O = Li_2O, Na_2O, K_2O$ ;  $RO = MgO, CaO, ZnO, SrO, BaO$ ;  $R_2O_3 = B_2O_3, Al_2O_3$ ;  $RO_2 = SiO_2, TiO_2, ZrO_2$ ).

**В другому розділі** наведено характеристику природної, техногенної та синтетичної сировини, обґрунтовано вибір методик досліджень та апаратури, подано опис розрахункових методів та прикладного програмного забезпечення, застосованих в роботі.

**У третьому розділі** представлено теоретичні дослідження, які проводились з метою встановлення поля вихідних складів модельних стекел, здатних кристалізуватися в умовах швидкісних низькотемпературних режимів термообробки з виділенням заданих кристалічних фаз, які забезпечують отримання хімічно-, термічно- і зносостійких склокристалічних покриттів.

Зважаючи на те, що отримання покриттів по кераміці за сучасними енергозберігаючими технологіями здійснюється в умовах швидкісних режимів випалу, доцільним є використання сировини, здатної в цих умовах створювати значну кількість розплаву. На підставі розрахунків евтектичних температур для різних сировинних сумішей було визначено активні плавні, що містять  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , використання яких дозволить знизити температуру утворення розплаву при термообробці шихти та зменшити енергетичні витрати на синтез вихідних стекел.

На підставі аналізу підсистем та перерізів у загальній системі  $\text{R}_2\text{O-RO-R}_2\text{O}_3\text{-RO}_2$  було встановлено перелік практично важливих, але маловивчених систем:  $\text{CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Для означених систем було проведено фізико-хімічні дослідження, які включали розбивку на елементарні тетраедри, визначення їх об'ємів, побудову топологічних графів їх взаємозв'язку, визначення характеристик внутрішніх конод та існуючих в системах фаз, дослідження фазових перетворень. На рис. 1 і 2 наведена тетраедрація вивчених систем та їх частин в області солідуса, а також топологічний граф системи  $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Характеристика елементарних тетраедрів вказаної системи наведена в табл.1.

З метою визначення складів та температури евтектик було проведено також і триангуляцію систем  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{ZnO-CaO-TiO}_2$ ,  $\text{ZnO-MgO-TiO}_2$ .

Проведені дослідження дозволили встановити області систем, придатні для створення склокристалічних композицій з високою швидкістю утворення заданих фаз та зниженою температурою формування.

У встановлених областях вивчених систем, а також в інших перерізах системи  $\text{R}_2\text{O-RO-R}_2\text{O}_3\text{-RO}_2$  були обрані склади, що відповідають умовам одержання вихідних стекел, для яких виконано розрахунки шляхів кристалізації розплавів.

Рисунок 1. Тетраедрація систем в області солідусу:

- а, б – області систем  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  та  $\text{CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , які прилягають до ребра  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ;
- в – область системи  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , яка прилягає до вершини  $\text{CaO}$ .

Це дало змогу встановити розрахункові відношення співіснуючих кристалічних фаз та співвідношення оксидів, що забезпечують максимальний вихід тієї чи іншої фази або комплексу фаз. Аналіз кінцевого складу кристалічної фази в дослідних сумішах дозволив рекомендувати для отримання поліфункціональних склокристалічних покриттів алюмосилікатні, боросилікатні та алюмоборосилі-катні системи, що містять оксиди кальцію, магнію, цинку, титану, барію, літію.

Рисунок 2. Субсолідусна будова і топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраєдрів системи  $\text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Характеристика елементарних тетраедрів системи CaO – ZnO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>

| №  | Елементарні тетраедри                            |   |   |                                  | Об'єм тетраедрів<br>ΔVi, ‰ |
|----|--|---|---|----------------------------------|----------------------------|
|    | a  | b   | c   | d                                |                            |
| 1  | CaO  | ZnO   | Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>                  | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 146,3                      |
| 2  | CaO  | Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>    | Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>                  | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 44,1                       |
| 3  | Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>                 | Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                  | ZnO   | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 47,6                       |
| 4  | Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                 | Ca <sub>2</sub> ZnSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  | ZnO   | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 69,4                       |
| 5  | Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                 | Ca <sub>2</sub> ZnSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  | Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>    | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 9,8                        |
| 6  | Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | Ca <sub>2</sub> ZnSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  | CaSiO <sub>3</sub>                                | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 14,5                       |
| 7  | CaSiO <sub>3</sub>                               | Ca <sub>2</sub> ZnSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  | SiO <sub>2</sub>                                  | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 69,6                       |
| 8  | Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>                 | Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>    | Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                  | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 14,3                       |
| 9  | Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                 | Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>    | Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 21,3                       |
| 10 | Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                 | Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> | CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                  | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 20,2                       |
| 11 | Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                 | CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                  | Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>  | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 20,4                       |
| 12 | Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> | Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                  | Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>    | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 11,2                       |
| 13 | Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> | Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>    | CaSiO <sub>3</sub>                                | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 16,6                       |
| 14 | Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> | CaSiO <sub>3</sub>                                | CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>  | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 34,4                       |
| 15 | Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> | CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                  | CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>                  | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 13,5                       |
| 16 | Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> | CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>                  | CaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>                | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 12,8                       |
| 17 | Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> | CaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>                | CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>  | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 50,9                       |
| 18 | CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | CaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>                | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 16,1                       |
| 19 | CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>   | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 25,2                       |
| 20 | CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>   | SiO <sub>2</sub>                                  | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 64,2                       |
| 21 | CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | CaSiO <sub>3</sub>                                | SiO <sub>2</sub>                                  | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 78,5                       |
| 22 | Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                 | Ca <sub>2</sub> ZnSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  | SiO <sub>2</sub>                                  | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 145,2                      |
| 23 | Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                 | Ca <sub>2</sub> ZnSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  | ZnO   | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 53,6                       |

Для регулювання властивостей склокристалічних покриттів за рахунок їх хімічного складу було проведено статистичну оцінку впливу компонентів покриттів на їх основні характеристики: ТКЛР, мікротвердість, блиск та білизну. Поле складів розглянутих покриттів, які містять кристалічну фазу, було створено як за даними власних досліджень, так і за літературними.

Межі концентрації компонентів (мол. %), для яких проводилися статистичні дослідження, наведено на рис.3.

Для кожного з наведених параметрів отримано відповідні адекватні математичні моделі, в яких символи елементів позначають вміст оксидів у мол. %:

$$\begin{aligned} \text{ТКЛР} \cdot 10^6 = & 5,54 - 1,49 \cdot (1 - 0,116 \cdot \text{Na}) \cdot (1 - 0,116 \cdot \text{Mg}) + 0,621 \sqrt{K} + \\ & + 0,0948 \cdot \text{Ca} + 0,16 \cdot \text{Sr} - 0,0177 \cdot (\text{B} + 2 \cdot \text{Al}) + 0,0283 \cdot (2 \cdot \text{Zr} - \text{Zn}) + 1,893 \cdot [\text{Fe} - \\ & - 3,54 \cdot \text{Mn} \cdot (1 + 0,0922 \cdot \text{Ti})], \quad \text{K}^{-1} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{БЛИЗНА} = & 1,76 - 0,0515 \cdot \text{Ba} \cdot \text{Na} + 0,00229 \cdot \text{Si} \cdot \text{Na} - 0,895 \cdot \text{Pb} - 0,544 \cdot (1 - \\ & - 0,213 \cdot \text{Zn}) \cdot (1 - 0,213 \cdot \text{Zr}) + 0,022 \cdot \{F - 2 \cdot \text{B} + 4,9 \cdot \text{Al} \cdot [1 + 0,095 \cdot (\text{K} - \text{Na})]\}, \quad \% \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{БЛИСК} = & 1,212 - 0,124 \cdot (\text{Mg} + \text{Ca}) + 0,0999 \cdot \text{Al} + [0,0196 \cdot (\text{Mg} + \text{Ca}) - \\ & - 0,0668 \cdot \text{Zn}] \cdot \text{Zr} + 0,00877 \cdot \text{Zn} \cdot \text{B}, \quad \% \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{МІКРОТВЕРДІСТЬ} \cdot 10^{-1} = & 581 + 48,6 \cdot \text{Fe} \cdot \text{Al} + 0,0771 \cdot \text{Si} \cdot (\text{Mg} + \text{Ca}) + \\ & + 4,17 \cdot \text{Zr} \cdot (\text{Al} - 2,5 \cdot \text{K}) + 6,68 \cdot \text{Zn}, \quad \text{МПа} \end{aligned} \quad (4)$$

Для запобігання виникнення значних погрешностей у розрахунках рекомендується не перевищувати значення концентрацій оксидів більш, ніж на 30 % від меж, означених на рис. 3.

Рисунок 3. Межі варіювання компонентів у покриттях, які містять кристалічну фазу

Отримані рівняння дозволили виявити вплив широкого кола компонентів на властивості покриттів, які не піддаються розрахункам існуючими методами, визначити позитивний внесок двовалентних оксидів в підвищення показників вказаних властивостей та встановити переважну роль не окремих оксидів, а їх комбінацій. Усе це дещо змінює традиційні уяви про визначальний фактор формування властивостей склокристалічних покриттів, перекладаючи основні функції не на хімічний, а на фазовий склад, і вказує на необхідність зміни підходу до розробки складів багатоконпонентних склокристалічних покриттів.

В якості такого підходу для вирішення задачі проектування складів склокристалічних покриттів із заданим фазовим складом запропоновано розрахункову методику визначення рівноважного складу продукційної суміші та розглянуто особливості її застосування у твердофазових силікатних системах. Також розроблено алгоритм прогнозного розрахунку.

Використання цієї методики дозволило не лише визначати термодинамічну ймовірність утворення тих чи інших сполук, але й знайти оптимальні температурно-концентраційні області існування заданих кристалічних фаз. Реалізація такого підходу мінімізує фактор часу при розробці склокристалічних покриттів.

**Четвертий розділ** присвячено розробці принципів положень отримання скловидних легкоплавких покриттів по кераміці з комплексом заданих властивостей. Для цього здійснено оцінку областей існування технологічних стекел в межах заданих концентрацій оксидів та показників властивостей (табл.2).

Таблиця 2

Дані для розрахунку поля складів в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

| Межі<br>зна-че<br>нь | Вміст оксидів, мас.% |                  |      |      |                               |                                |                  | Коефіцієнт<br>плавкості | ТКЛР·10 <sup>6</sup> ,<br>К <sup>-1</sup> | Модуль<br>пружності,<br>МПа |
|----------------------|----------------------|------------------|------|------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------|---|-----------------------------|
|                      | Na <sub>2</sub> O    | K <sub>2</sub> O | CaO  | MgO  | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |                         |   |                             |
| min                  | 0                    | 0                | 0    | 0    | 15,0                          | 2,0                            | 35,0             | 0,5                     | 2,5                                       | 75000                       |
| max                  | 7,0                  | 4,0              | 12,0 | 10,0 | 30,0                          | 10,0                           | 55,0             | 1,5                     | 7,0                                       | 85000                       |

Графічне відображення отриманих областей припустимих концентрацій наведено на рис. 4, з якого виходить, що при збільшенні вмісту  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{B}_2\text{O}_3$  при постійному вмісті інших компонентів область складів стекел, які задовольняють поставленим вимогам, значно поширюється.

За допомогою комплексу розрахункових показників, як відомих ( $f_{\text{Si}}$ ,  $\Psi_{\text{b}}$ , коефіцієнта прозорості  $K_{\text{пр}}$ ), так і запропонованих нами емпіричних коефіцієнтів: коефіцієнта кристалічності ( $K_{\text{кр}}$ ), що прогнозує кристалізаційну здатність стекел, коефіцієнта, який характеризує їх схильність до ліквідації ( $K_{\text{м}}$ ) та коефіцієнта, що характеризує блиск покриття ( $K_{\text{с}}$ ), а також експериментальних досліджень було встановлено межі вмісту оксидів, які забезпечують необхідну структуру покриттів та їх фізико-хімічні властивості:

- для отримання прозорих покриттів:  $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \geq 60 \text{ мас. \%}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10 \text{ мас. \%}$ ,  
оксиди-модифікатори =  $100 - (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3) \text{ мас. \%}$ ;
- для отримання ліквідаційно знепрозорених покриттів:  $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \geq 65 \text{ мас. \%}$ ,  
 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \text{ мас. \%}$ , оксиди-модифікатори =  $100 - (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3) \text{ мас. \%}$ ;
- для отримання склокристалічних покриттів –  $\text{B}_2\text{O}_3 < 20 \text{ мас. \%}$ ,  $\text{SiO}_2 \geq (70 - \text{B}_2\text{O}_3) \text{ мас. \%}$ ,  
 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \text{ мас. \%}$ , оксиди-модифікатори =  $100 - (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3) \text{ мас. \%}$ .

Рисунок 4. Простір розрахункових складів в системі  $R_2O - RO - B_2O_3 - SiO_2$ :

- а) область складів із вмістом  $Al_2O_3 = 2\%$ ;
- б) область складів із вмістом  $Al_2O_3 = 10\%$ .

Крім того, для групи прозорих покриттів встановлено співвідношення оксидів, які забезпечують оптимальні показники легкоплавкості, ступеня прозорості та блиску: відповідно  $(R_2O + RO) / SiO_2 = 0,5 \div 0,7$ ;  $(R_2O + RO) / R_2O_3 = 0,5$ ;  $R_2O / RO = 0,5$ .

**П'ятий розділ** присвячено розробці склокристалічних покриттів по кера-міці для швидкісного низькотемпературного випалу, які містять одне кристалічне фазоутворення, та встановленню закономірностей їх формування. Основою роз-робки стекол, які швидко кристалізуються, стало вивчення склоутворення в систе-мі  $CaO-MgO-B_2O_3-SiO_2$ , обраної для одержання хімічно стійких покриттів за мето-дом спрямованого синтезу кристалічних фаз, що відзначаються підвищеною стій-кістю до дії лугів та кислот. Вивчення кристалізаційних властивостей модельних стекол дозволило уточнити їх хімічні склади та встановити температурно-часові умови формування покриттів, для яких характерна об'ємна кристалізація.



Дослідження фазового складу розроблених покриттів у взаємозв'язку з їх експлуатаційними властивостями дало змогу встановити перевагу покриттів, які містять підвищену кількість однієї кристалічної фази – діопсиду, на відміну від воластонітових та форстеритових покриттів (рис.5 та табл. 3).

Таблиця 3

Фазовий склад монокристалічних покриттів при різних температурах випалу

| Кристалічна фаза             | Вміст кристалічної фази (%) при різній температурі випалу покриттів, °С |     |     |     |      |
|------------------------------|---|-----|-----|-----|------|
|                              | 800   | 850 | 900 | 950 | 1000 |
| $\beta$ – CS (серія I)       | 12  | 20  | 25  | 25  | 16   |
| M <sub>2</sub> S (серія II)  | 10  | 15  | 20  | 25  | 23   |
| CMS <sub>2</sub> (серія III) | 25  | 40  | 55  | 50  | 30   |

Рисунок 5. Залежність властивостей монокристалічних покриттів від температури термообробки

З метою визначення загальних закономірностей формування монокристалічних покриттів діопсидового складу з використанням РФА, ДТА та ІЧ-спектроскопії було детально вивчено процеси фазоутворення на всіх етапах синтезу розроблених покриттів та умови утворення їх ситалоподібної структури. Встановлено, що першочергове інтенсивне утворення діопсиду при протіканні твердофазових реакцій на етапі нагрівання шихти до 1000 °С забезпечується за умов концентрації  $V_2O_5$  в межах 15-17 %. Після фриткування при температурі 1350 °С у фриті спостерігаються так звані сиботаксичні угруповання, які зберігають ближній порядок діопсиду. Використання відомих принципів отримання ліквацийного розподілу при проектуванні алюмоборосилікатних стекол дозволило створити умови для існування трикоординованих атомів бора, присутність яких призводить до утворення дрібнокрапельної ліквацийної структури стекол та обумовлює здійснення некаталізованої кристалізації діопсиду при швидкісній термообробці глазурних покриттів у виключно короткий час. Встановлено параметри термообробки (максимальна температура випалу 940-960 °С, загальна тривалість политого випалу 25-30 хв., витримка при максимальній температурі 5-7 хв.), при яких утворюється найбільш повно структурно оформлена діопсидова фаза (рис. 6), яка обумовлює високу закристалізованість при формуванні однорідної дрібно-кристалічної структури покриттів та максимальні показники їх властивостей.

Рисунок 6. Структура склокристалічного покриття, що містить одну кристалічну фазу (діопсид)

**У шостому розділі** представлено результати досліджень по створенню зне-прозорених покриттів з підвищеними показниками білизни без використання тра-диційних заглушувачів, зокрема циркона та титанвміщуючих сполук. Вирішення цієї задачі базувалось на використанні метода організованої мікрогетерогенності з метою створення ліквацийної структури модельних стекол, що дозволяє значно прискорити формування кристалічних новоутворень при термообробці покриттів та

мінімізувати тривалість їх випалу. Як базову було обрано систему  $\text{CaO-MgO-ZnO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , яка відзначається існуванням широкої області ліквідації при низьких температурах, адекватних виробничій технології. Крім того, для підсилення ефекту знепрозореності та покращення експлуатаційних характеристик покриттів вирішувалась задача одночасного спрямованого синтезу цельзіану, діопсиду і ганіту шляхом дотримання стехіометричних співвідношень компонентів, які утворюють ці сполуки.

Комплексні дослідження залежності „склад-структура-властивості” для отриманих композицій дозволили виявити визначальний вплив співвідношення  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{BaO}$  на хід кристалізаційних процесів при формуванні покриттів. При  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{BaO} < 2$  кристалічна фаза представлена переважно цельзіаном та плагіо-клазом; знепрозорення покриттів відбувається переважно за рахунок інтенсивної кристалізації зазначених фаз (сумарний вміст 26-30 %). При зберіганні значень співвідношення  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{BaO} > 2$  формується дрібнокрапельна ліквідаційна структура покриттів із незначною кількістю кристалічної фази, представленої переважно ганітом та діопсидом (сумарний вміст 7-8 %). Ілюстрація впливу цієї закономірності на показники білизни отриманих покриттів наведена на рис.7.

Рисунок 7. Вплив фазового складу і температури термообробки на білизна покриттів при співвідношеннях: а)  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{BaO} > 2$ ; б)  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{BaO} < 2$

X – температура термообробки ( $t = X \cdot 10^2, ^\circ\text{C}$ );

Y – співвідношення кристалічних фаз, які містяться в покритті  
(цельзіан+плагіоклаз) : (ганіт+діопсид);

Z – білизна, %.

Вивчення структури і властивостей розроблених покриттів дозволило встановити відповідні співвідношення  $B_2O_3 / BaO = 0,5 \div 2,0$  та температуру термообробки 800-850 °С, при яких досягаються задані значення експлуатаційних характеристик покриттів. Використання гетерофазного розподілу та наступного синтезу кристалічних новоутворень забезпечило отримання переважно лікваций-но- та кристалізаційно-знепрозорених покриттів з високим ступенем білизни (до 70 %) та підтвердило можливість отримання знепрозорених малоборних низько- температурних покриттів по кераміці без використання спеціальних заглушувачів.

У цьому розділі наведено результати теоретичних та експериментальних досліджень процесів формування поліфункціональних покриттів в системі  $Li_2O-CaO-MgO-ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  шляхом спрямованого синтезу комплексу кристалічних фаз:  $\beta$ -сподумену, діопсиду та ганіту. При вивченні впливу хімічного складу вихідних стекол на фазовий склад продуктів їх термообробки встановлено, що дотримання стехіометричних співвідношень фазоутворюючих оксидів є неодмінною умовою формування необхідного набору кристалічних фаз.

Визначено вплив температури випалу покриттів на їх фазовий склад та властивості. Встановлено, що саме за рахунок змінювання режиму випалу покриттів і, відповідно, їх фазового складу стає можливим регулювання температурного коефіцієнта лінійного розширення покриттів при збереженні інших показників властивостей ( мікротвердості, білизни, кислото- і лугостійкості) на високому рівні. Одержані рівняння регресії, які пов'язують технологічні параметри термообробки покриттів і показники їх властивостей (ТКЛР, мікротвердість, білизна, термічна стійкість, хімічна стійкість до дії різних реагентів). На рис. 8 проілюстровано вплив температури випалу покриттів на їх фазовий склад та провідні властивості.

на властивості покриттів:

$X$  – температура термообробки ( $t = X \cdot 10^2$ , °C);

$Y_1$  – співвідношення „ $\beta$ -сподумен : діопсид”;

$Y_2$  – сумарний вміст кристалічних фаз ( $Y_2 \cdot 10$ , %);

$Z_1$  – ТКЛР  $\cdot 10^6$ , K<sup>-1</sup>;

$Z_2$  – мікротвердість, МПа.

Встановлено, що оптимальними умовами термообробки з точки зору отримання мінімальних показників ТКЛР та максимальних значень мікротвердості, слід вважати інтервал температур 750 – 850 °С. Встановлено, в покриттях, які було отримано при цих умовах на основі складів, що зберігали молярні співвідношення  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:1:4$  (для  $\beta$ -сподумену),  $\text{CaO}:\text{MgO}:\text{SiO}_2 = 1:1:2$  (для діопсиду),  $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$  (для ганіту), полікристалічна фаза складається з 25-30 %  $\beta$ -сподуменового твердого розчину, 10-15 % ганіту, 5-10 % діопсиду. Такі покриття характеризуються низькими значеннями ТКЛР  $= (4,0 \div 5,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , термічною стійкістю – 200 ÷ 400 °С, мікротвердістю – 7600 ÷ 8700 МПа і хімічною стійкістю до дії води, 35 %-ного розчину NaOH та 20 %-ного розчину HCl на рівні 99,9 %.

На основі комплексних досліджень фазових перетворень на усіх етапах отримання полікристалічних покриттів встановлено закономірності процесів фазоутворення, які, в основному, полягають у тому, що процесу кристалізації при повторній термообробці стекол, які зберігають стехіометричні співвідношення фазоутворюючих оксидів для утворення сподумена, діопсида, ганіта, передусє ліквідаційний розподіл розплаву на етапі фритування. Це, в свою чергу, стимулює подальший розвиток кристалів із структурно упорядкованих мікронеоднородностей і забезпечує одночасний синтез заданого комплексу означених кристалічних фаз. Структура полікристалічного покриття наведена на рис.9.

Рисунок 9 . Структура склокристалічного покриття з комплексом кристалічних фаз

Полікристалічні покриття, які отримані за таких умов, мають комплекс високих показників експлуатаційних властивостей, що дозволяє рекомендувати їх для захисту керамічних матеріалів від руйнуючого впливу температури, хімічних реагентів, абразивного зносу.

**Восьмий розділ** присвячено вивченню закономірностей синтезу безлужних низькотемпературних полікристалічних покриттів з підвищеними експлуатаційними властивостями в системі CaO-MgO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Отримання покриттів здійснювали методом керованої кристалізації ганіту, гардістоніту, кордієриту, діопсиду, перовскіту та сфену. Вивчено вплив співвідношень фазоутворюючих оксидів на кристалізацію покриттів.

При проектуванні складів склокристалічних композицій було застосовано методику прогнозних термодинамічних розрахунків фазового складу сполук, які утворюються в процесі нагрівання шихти до температур 900-1400 °С. Алгоритм розрахунку включає такі етапи:

- визначення переліку паралельно-послідовних взаємодій у суміші конкретних реагентів;
- уточнення та доповнення бази вихідних термодинамічних констант;
- розрахунок енергії Гіббса конкретних взаємодій

$$\Delta G^{\circ}_T(\text{реак}) = \Delta H^{\circ}_T(\text{реак}) - T \cdot \Delta S^{\circ}_T(\text{реак}) \quad (5)$$

- визначення констант рівноваги термодинамічно вірогідних взаємодій типу  $b B + c C = r R + s S$  за рівнянням, яке пов'язує функцію фугитивності ( $f$ ) та рівноважні концентрації компонентів реакції ( $P_{i\text{рівн}}$ )

$$f = K_p - [P_R]_{\text{рівн}}^r \cdot [P_S]_{\text{рівн}}^s \cdot [P_B]_{\text{рівн}}^{-b} \cdot [P_C]_{\text{рівн}}^{-c}; \quad (6)$$

- складання систем рівнянь, які описують механізм взаємодій для кожної конкретної температури термообробки

$$\left\{ \begin{array}{l} f(1) = K_p - [P_{R(1)}]^{r(1)} \cdot [P_{S(1)}]^{s(1)} \cdot [P_{B(1)}]^{-b(1)} \cdot [P_{C(1)}]^{-c(1)} \\ f(2) = K_p - [P_{R(2)}]^{r(2)} \cdot [P_{S(2)}]^{s(2)} \cdot [P_{B(2)}]^{-b(2)} \cdot [P_{C(2)}]^{-c(2)} \\ \dots\dots\dots f(n) = K_p - [P_{R(n)}]^{r(n)} \cdot [P_{S(n)}]^{s(n)} \cdot [P_{B(n)}]^{-b(n)} \cdot [P_{C(n)}]^{-c(n)} \end{array} \right. \quad (7)$$

- розв'язання систем рівнянь та визначення рівноважного складу реакційної суміші при різних температурах;
- статистична обробка отриманих даних та отримання рівнянь регресії, які пов'язують теоретичний вихід фази із складом шихтової суміші та температурою термообробки;
- оптимізація вихідного складу шихти та температури термообробки.

Прогнозні розрахунки теоретичного виходу заданих фаз при термообробці шихти знайшли експериментальне підтвердження при вивченні фазового складу покриттів. Підтверджено, що формування ганіту, гардістоніту, діопсиду, кордієриту, перовскіту та сфену відповідає передбаченим термодинамічними розрахунками тенденціям. Експериментальна перевірка умов синтезу, структури та властивостей склокристалічних покриттів підтверджує правомірність використання методики прогнозних розрахунків складу продуктів високотемпературних реакцій в багатокомпонентних системах оксидів.

Із використанням означеної методики встановлено, що при синтезі склокристалічних композицій в системі  $\text{CaO-MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ , можна отримати різні основні кристалічні фази при загальній поліфазності матеріалу, змінюючи хімічний склад у вельми вузьких межах (до 1%).

На підставі вивчення залежності фазового складу покриттів від їх хімічного складу встановлені співвідношення фазоутворюючих оксидів, які дають можливість впливати на фазоутворення. Так, для покриттів на основі системи  $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  при зберіганні співвідношення  $\text{CaO:ZnO} = 1:1$  утворюється ганіт, а в умовах надлишку  $\text{CaO}$  – віллеміт та воластоніт. Для покриттів на основі систем  $\text{CaO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  та  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  співвідношення  $\text{CaO:ZnO}=1,4\text{-}2,0$  і  $\text{CaO:TiO}_2=0,8\text{-}1,0$  є оптимальними з точки зору синтезу відповідно гардістоніту і сфену. Дотримання встановлених співвідношень оксидів забезпечує комплекс підвищених експлуатаційних властивостей безлужних покриттів у порівнянні з луговміщуючими (табл.4).

Таблиця 4

Порівняльний аналіз властивостей безлужних і луговміщуючих  
склокристалічних покриттів по кераміці

| Назва параметру                                | Покриття з основною кристалічною фазою |                    |          |                    |           |                    |
|--|--|--------------------|----------|--------------------|-----------|--------------------|
|  | Сфен                                   |                    | Ганіт    |                    | Кордієрит |                    |
|  | безлужне                               | луговмі-щ<br>уюче* | безлужне | луговмі-щ<br>уюче* | безлужне  | луговмі-щ<br>уюче* |
| Характеристика хімічного складу                |  |                    |          |                    |           |                    |
| Вміст $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ | -                                      | 7,80               | -        | 5,5                | -         | 7,10               |
| Вміст $\text{B}_2\text{O}_3$                   | 15,00                                  | 3,37               | 15,00    | 20,00              | 15,00     | 3,15               |
| Параметри термообробки                         |  |                    |          |                    |           |                    |
| Температура, °C                                | 960                                    | 1100               | 960      | 950                | 960       | 1100               |
| Тривалість, год                                | 0,5                                    | 12                 | 0,5      | 0,5                | 0,5       | 14                 |
| Експлуатаційні властивості                     |  |                    |          |                    |           |                    |
| ТКЛР·10 <sup>6</sup> , К <sup>-1</sup>         | 4,11                                   | 6,42               | 3,7      | 5,6                | 3,93      | 6,12               |
| Термостійкість, °C                             | 450                                    | 200                | 450      | 200                | 450       | 200                |
| Білизна, %                                     | 70                                     | 80                 | 80       | 72                 | 68        | 55                 |
| Блиск, %                                       | 65                                     | 56                 | 55       | 65                 | 70        | 62                 |
| Мікротвердість, МПа                            | 6550                                   | 4800               | 6800     | 6250               | 6800      | 5900               |
| Кислотостійкість, %<br>ГОСТ 473.1-81           | 99,98                                  | 99,75              | 99,98    | 99,40              | 99,97     | 99,88              |
| Лугостійкість, %<br>ГОСТ 473.2-81              | 98,78                                  | 98,75              | 98,00    | 97,60              | 98,54     | 98,47              |

\* - за літературними даними



Таким чином, проведені дослідження показали можливість синтезу безлужних полікристалічних покриттів з комплексом високих експлуатаційних властивостей при низькотемпературному швидкісному випалі.

У дев'ятому розділі розглянуто питання створення поліфункціональних склокристалічних покриттів по кераміці за технологією, що виключає попереднє фриткування. Отримання покриттів здійснювалось як шляхом спрямованої кристалізації заданих фаз, так і армуванням склофази кристалічним наповнювачем. Дослідження механізму формування склокристалічних покриттів композиційного типу для низькотемпературного швидкісного випалу дозволили встановити, що їх властивості визначаються не лише власними характеристиками кристалічного наповнювача, але й властивостями скломатриці і ступенем їх взаємодії. Були отримані композиційні покриття по кераміці з температурою формування до 1100 °С, які характеризувались максимальними показниками зносостійкості в межах 0,015-0,018 г/см<sup>2</sup>. Встановлено каталізуючу дію оксиду цинку, який стимулює кристалізацію новоутворень в покриттях, де оксид цинку відіграє роль мінералізатора як в безборних, так і в борвміщуючих скломатрицях. Структура композиційних покриттів наведена на рис. 10.

Рисунок 10. Структура склокристалічного композиційного покриття

За композиційною технологією створено напівпровідникові склокристалічні покриття, що містили як наповнювачі графіт, ферит і титанат барію. Запропоновано метод отримання керамічних плиток із розробленими захисними покриттями, які наносились у вигляді сітки. Використання цих виробів для личкування приміщень дозволяє в 2-2,5 рази знизити рівень впливу електромагнітного та радіаційного випромінювання на електронну апаратуру, інформаційні системи та біологічні об'єкти і не заважає проникненню у приміщення геомагнітних полів.

Методом спрямованої кристалізації в системі  $RO-R_2O_3-SiO_2$ , де  $RO = CaO, MgO, ZnO$  та  $R_2O_3 = Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3$  отримано білі та кольорові склокристалічні покриття з температурою формування 1220-1280 °С. Дослідження процесів фа-зоутворення, що відбуваються при термообробці нефритованих покриттів, дозволили встановити залежність фазового складу та експлуатаційних властивостей покриттів від їх хімічного складу. Показано, що максимальні показники властивостей покриттів залежать як від кількості синтезованого ганіту (20-25 %), так і від розмірів кристалічних новоутворень (3-5 мкм). В свою чергу, в дослідженому температурному інтервалі практичний вихід ганіту залежить від сумарного вмісту фа-зоутворюючих оксидів. Дослідженням механізму забарвлення при синтезі кольорових покриттів бежевих та рожевих тонів встановлено, що утворення забарвлюючих центрів обумовлено входженням катіонів  $Fe^{3+}$  і  $Cr^{3+}$  до ґратки шпінелей з утворенням твердих розчинів ізоморфного заміщення. Роль високов'язкого силікатного розплаву полягає в уповільненні росту кристалічних новоутворень. Висока в'язкість розплаву дозволяє досягти тонкодисперсної кристалізації шпінелеподібних фаз, що забезпечує не тільки високий ступінь знепрозореності покриттів, але й однотонне їх забарвлення за рахунок рівномірного розподілу температуростійкої забарвлюючої фази та покращує хромофорні властивості покриттів в цілому.

**В десятому розділі** наведено дані щодо практичного використання результатів дисертаційної роботи. Запропоновані автором розробки адаптовані до існуючих умов виробництва та не потребують переоснащення відповідних видів обладнання. Розробки, які стали наслідком теоретичних та експериментальних досліджень, були впроваджені в різні роки (1978-2001 рр.) на таких промислових підприємствах: ЗАТ „Харківський плитковий завод”, Мукачівський завод керамічної плитки, ВО „Дніпробудматеріали” (м. Дніпропетровськ), ВАТ „Волгоградський керамічний завод”, Єреванський комбінат керамічних виробів.

Характеристика розроблених покриттів наведена в табл.5.

Сумарний економічний ефект від впровадження розробок склав 2652 тис. руб. (за цінами 1989 р. ) та 1095 тис. грн. (за цінами 2001 р.). Отримання економічного ефекту забезпечено за рахунок зниження собівартості продукції, яка досягається такими шляхами:

- частковим або повним виключенням коштовної сировини;
- використанням техногенної сировини (відходів гірничо-видобувної промисловості, хімічних та металургійних виробництв);
- зниженням витрат палива та електроенергії на проведення конкретних технологічних процесів (зниження температури випалу виробів з покриттями, в деяких випадках виключення стадії фриткування тощо);
- зниженням витрат від браку за рахунок удосконалення технології.

Апробація та впровадження розробок у виробництво свідчать про право-мірність використання встановлених закономірностей синтезу склокристалічних покриттів зі зниженою температурою формування та перспективність запропонованого підходу до створення поліфункціональних покриттів по кераміці на основі керованого фазоутворення.

У додатках наведено регресійні рівняння для розрахунків теоретичного виходу заданих кристалічних фаз у системі  $\text{CaO-MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  за концентраціями вихідних компонентів та температурою, акти та розрахунки економічної ефективності від впровадження розробок.

Таблиця 5

## Характеристика розроблених покриттів

| Властивості та параметри термооброби покриттів | Скло-видні (прозорі) | Моно-кристалічні | Полікристалічні            |                          |                                 |                           |
|--|----------------------|------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------------|---------------------------|
|  |                      |                  | Кальцій-магнієві           | Літій - вміщуючі         | Барій - вміщуючі                | Титан - вміщуючі          |
|  | П-50, ПМ-4           | 22-14, 18-19     | СП-1, МК-5 <sub>3</sub>    | ЛК-7, ЛК-13              | КД                              | Z <sub>6</sub> , С-16, ГН |
| Вміст $\text{B}_2\text{O}_3$ , %               | 18-27                | 17-20            | 8-10                       | 7-13                     | 15                              | 0-15                      |
| Оптимальна температура випалу, °С              | 850-1000             | 900-940          | 750-920                    | 850-900                  | 960-1000                        | 1000-1250                 |
| Тривалість випалу, хвил.                       | 30-45                | 30-45            | 30-45                      | 30-45                    | 30-45                           | 30 -24 год.               |
| ТКЛР·10 <sup>6</sup> , К <sup>-1</sup>         | 5,8-7,5              | 6,1-6,2          | 1,8-5,5                    | 5,6-6,5                  | 3,9                             | 3,8-5,2                   |
| Термічна стійкість, °С                         | 175-200              | 250              | 400-500                    | 200-250                  | 450                             | 350-450                   |
| Блиск, %                                       | 80-84                | матове           | матове                     | матове                   | 70                              | матове                    |
| Білизна, %                                     | -                    | 72-78            | 68-70                      | 60-70                    | 72                              | 80-84                     |
| Мікротвердість, МПа                            | -                    | 8500-8800        | 7500-9600                  | 5900-6050                | 6800                            | 6800-8500                 |
| Колір  | -                    | білий            | білий                      | білий                    | кремовий                        | білий                     |
| Кислото-стійкість, % ГОСТ 473.1-81             | -                    | 99,95 - 99,98    | 99,80-99,85                | 99,85-99,92              | 99,90                           | 99,94-99,96               |
| Лугостійкість, % ГОСТ 473.2-81                 | -                    | 98,83 - 99,08    | 98,8-99,09                 | 98,6-99,08               | 98,55                           | 98,3-98,9                 |
| Основна кристалічна фаза                       | -                    | діопсид          | β-сподумен, ганіт, діопсид | цельзіан, ганіт, діопсид | рутіл, анатаз, ганіт, кордієрит | ганіт, муліт              |

## ВИСНОВКИ

1. Розвинуті в роботі теоретичні уявлення склали підґрунтя для розв'язання науково-прикладної проблеми створення склокристалічних покриттів по кераміці різного функціонального призначення із регульованими властивостями. На підставі проведених систематичних досліджень субсолідусної будови багатокомпонентних систем, процесів фазоутворення, геометро-топологічних характеристик фаз сформульовані, науково і експериментально обґрунтовано закономірності формування поліфункціональних покриттів, отриманих за ситальною та композиційною технологіями в умовах швидкісних режимів синтезу.

2. Отримано нові дані, які доповнюють відомості про будову багатокомпонентних систем оксидів, а саме:

- досліджено субсолідусну будову областей систем оксидів  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  та  $\text{CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , які примикають до ребра  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  та до вершини тетраедра  $\text{CaO}$ ; побудовані поверхні ліквідусу у подвійних та потрійних перетинах означених областей;
- виконано повну тетраедрацію системи  $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  та побудовано топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи, надано повну характеристику фаз системи;
- виконано триангуляцію систем  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{ZnO-CaO-TiO}_2$ ,  $\text{ZnO-MgO-TiO}_2$ , вивчено поверхні ліквідусу перерізів систем.

3. На основі статистичної оцінки масиву експериментальних даних по складах склопокриттів, які містять кристалічну фазу, отримані математичні моделі впливу хімічного складу на їх основні експлуатаційні властивості. Дані моделі дозволяють в широкому діапазоні складів прогнозувати конкретні властивості покриттів розрахунковим шляхом. На підставі проведених досліджень обґрунтовано та визначено межі концентрацій оксидів для подальшого отримання поліфункціональних склокристалічних покриттів.

4. Запропоновано новий підхід та розроблено методику проектування багатокомпонентних складів склокристалічних покриттів із заданими кристалічними фазами, яка полягає в прогнозі якісного та кількісного складу продуктів фазоутворення в шихті при її нагріванні до заданих температур. Розроблено алгоритм розрахунку кінцевого складу продукційної суміші при різних температурах взаємодій. На відміну від традиційного термодинамічного методу (розрахунків енергії Гіббса) запропонована методика дозволяє охопити всю сукупність паралельно-послідовних реакцій, які протікають у шихтовій суміші, та з достатнім ступенем ймовірності надати прогнозу якісну та кількісну характеристики фаз, які кристалізуються.

5. Розроблено нові принципи визначення областей складів багатоконпонентних стекол, які базуються на розрахункових методах оцінки багатомірного простору складів в межах заданих значень властивостей, а також прогнозування структурного стану стекол (стабільна прозорість, здатність до ліквідації та кристалізації тощо) за власними розрахунковими критеріями ( $K_c$ ,  $K_m$ ,  $K_{кр}$ ). Експериментальна перевірка знайдених таким шляхом складів стекол в системі  $Na_2O-K_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  показала достовірність запропонованого методу, що підтверджується відтворенням теоретичних положень в експериментальних результатах.

6. На підставі запропонованої методології розробки складів покриттів проведено дослідження та розрахунки в системі  $CaO-MgO-B_2O_3-SiO_2$ , які показали, що в ній можливо отримувати покриття, що як основну кристалічну фазу містять форстерит, воластоніт або діопсид. Виявлено роль оксиду бора в реалізації механізму некаталізованої кристалізації покриттів. Встановлені закономірності фазоутворення на всіх етапах синтезу покриттів, які дозволили отримати однорідну дрібнокристалічну структуру покриттів із вмістом діопсиду до 55 %. При температурах 900-960 °C отримано склокристалічні покриття з високою хімічною стійкістю (> 99,0 %).

7. У малоборній області системи  $CaO-MgO-ZnO-BaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  отримано покриття з високим ступенем знепрозореності. Підвищені показники білизни покриттів (> 70 %) забезпечувалися за рахунок використання принципу організованої мікрогетерогенності з наступним формуванням ліквідаційно-ситальної структури. Визначено величину оптимального співвідношення  $B_2O_3/BaO$ , яка знаходиться в межах від 0,5 до 2,0, що сприяє максимальній кристалізації заданих фаз: цельзіану, ганіту і діопсиду (температура синтезу 850-880 °C).

8. В системі  $Li_2O-CaO-MgO-ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  методом спрямованої кристалізації комплексу фаз ( $\beta$ -сподумену, діопсиду і ганіту) отримано склокристалічні покриття з високою термічною стійкістю (400 °C). При вивченні впливу хімічного складу полікристалічних покриттів на їх фазовий склад та властивості встановлено, що неодмінною умовою досягнення заданого фазового складу та властивостей покриттів є дотримання в їх складах стехіометричних співвідношень фазоутворюючих оксидів. Встановлено закономірності одночасного синтезу заданого комплексу фаз в умовах швидкісних режимів низькотемпературного випалу (750-850 °C). Запропоновано спосіб регулювання температурного коефіцієнта лінійного розширення полікристалічних покриттів, який ґрунтується на змінюванні їх фазового складу в залежності від умов випалу.

9. З використанням методики прогнозних термодинамічних розрахунків в системі  $\text{CaO-MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  шляхом спрямованої кристалізації фаз було отримано безлужні низькотемпературні полікристалічні покриття. Встановлено, що утворення ганіту, гардістоніту, діопсиду, кордієриту, перовскіту та сфену відповідає умовам, визначеним за результатами термодинамічних прогнозних розрахунків, підтверджуючи тим самим правомірність використання запропонованої методики. Визначено співвідношення оксидів, які дозволяють регулювати процес утворення заданих фаз. Показано, що при синтезі покриттів в досліджуваній системі, змінюючи хімічний склад у вельми вузьких межах (до 1 %), можна отримати різні основні кристалічні фази при загальній поліфазності матеріалу. В умовах швидкісного випалу при температурі 920-960 °С отримано склокристалічні покриття з термостійкістю 350 - 450 °С, мікротвердістю 6100 - 6800 МПа, кислотостійкістю 99,97-99,98 %, лугостійкістю 98,0- 99,0 %, білизною 65-70 %, ТКЛР  $(3,7 \div 4,33) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

10. Встановлено механізми формування нефритованих склокристалічних покриттів як за композиційним способом, так і шляхом спрямованої кристалізації фаз у процесі випалу. Вивчено властивості покриттів і визначені співвідношення „скломатриця : наповнювач”, які обумовили отримання склокристалічних зносо-стійких покриттів та таких, що здатні виконувати функцію захисту від електромагнітного випромінювання.

В системі  $\text{RO-R}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , де  $\text{RO} = \text{CaO, MgO, ZnO}$  та  $\text{R}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3$  методом спрямованої кристалізації ганіту отримано нефритовані білі та кольорові склокристалічні покриття з температурою формування 1220-1280 °С. Виявлено співвідношення фазоутворюючих оксидів, які забезпечують високі показники білизни (82 %), мікротвердості (6500-7500 МПа), термічної стійкості (більш ніж 8 теплостійкості), а також оптимальні колориметричні показники кольорових покриттів. Встановлено, що безпігментне забарвлення склокристалічних покриттів можна здійснювати за рахунок синтезу в процесі випалу температуростійких хромофорних фаз, які відрізняються високим ступенем стійкості до впливу силікатного розплаву.

11. На підставі виконаних наукових та експериментальних досліджень створено покриття по кераміці: низькотемпературні – скловидні прозорі, моно-кристалічні, полікристалічні з температурою формування 820-960 °С та високо-температурні – моно- і полікристалічні з температурою формування 1050-1280 °С. Оригінальність розробок підтверджено патентами України та авторськими свідоцтвами. Отримані покриття широко апробовані та впроваджені на різних керамічних підприємствах із загальним економічним ефектом, який становить 2652 тис. рублів (за цінами 1989 року) та 1095 тис. гривень (за цінами 2001 г.).

Теоретичні, технологічні та методологічні розробки використовуються у навчальному процесі при проведенні лекційних, практичних і лабораторних занять та виконанні науково-дослідних робіт.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Рыщенко М.И., Лисачук Г.В. Повышение эксплуатационных свойств керамики. – Харьков: Издательство при ХГУ “Вища школа”, 1987. - 104 с.

Здобувачем за результатами власних досліджень підготовлено главу 2 і 4 монографії.

2. Рыщенко М.И., Белостоцкая Л.А., Лисачук Г.В., Салтевская Л.М. К оценке температурной границы субсолидного состояния систем, содержащих  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  // Доклады Академии наук УССР. – Киев, 1982. - Сер. “А”, № 11. С. 78–80.

Здобувачем проведено розрахунки мінімальних евтектичних температур у багатокомпонентних системах оксидів.

3. Рыщенко М.И., Лисачук Г.В., Радкевич Л.Н., Трусова Ю.Д., Федоренко Е.Ю. Получение ликвационно–заглушенных глазурных покрытий по керамике // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 1998. - № 18. - С. 3-6.

Здобувачем запропоновано метод оцінки впливу оксидів  $\text{MeO}$  на ступінь непрозорості покриттів, який апробовано при його безпосередній участі.

4. Рыщенко М.И., Лисачук Г.В. Создание высокоэффективной технологии получения полифункциональных неметаллических покрытий по керамике с температурой формирования до  $1250^\circ\text{C}$  // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 1998. - № 23. - С. 62-66.

Здобувачем виконано комплексне дослідження механізму формування структури і властивостей поливних покриттів.

5. Лисачук Г.В. Исследование процессов кристаллизации стекол в системе  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$  // Сборник научных трудов УкрНИИогнеупоров им. А.С.Бережного. – Харьков: Каравелла, 1998. - С. 159-167.

6. Лисачук Г.В., Щукина Л.П., Трусова Ю.Д. Многофазные стеклокристаллические композиции как материал для функциональных покрытий // Коммунальное хозяйство городов. - Київ: Техніка, 1998. - № 16. – С. 20-24.

Здобувачем надано рекомендації про доцільність використання метода спрямованої кристалізації покриттів замість застосування в них циркону.

7. Лисачук Г.В. Термостойкость борсодержащих глазурных покрытий // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ. – 1999. - № 56. - С. 3-7.

8. Лисачук Г.В. Беспигментное окрашивание глазурных покрытий техноген-

ным сырьем // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ. – 1999. - № 90. - С. 145-148.

9. Лисачук Г.В. Оценка поверхности ликвидуса бинарных и трехкомпонентных сечений в системе  $\text{CaV}_2\text{O}_4\text{-Al}_4\text{V}_2\text{O}_9\text{-SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_3$  // Сборник научных трудов ОАО “УкрНИИогнеупоров им. А.С.Бережного”. – Харьков: Каравелла, 1999. - № 99. - С. 68-72.

10. Рыщенко М.И., Лисачук Г.В., Радкевич Л.Н., Трусова Ю.Д., Федоренко Е.Ю. Прогнозирование глушащих свойств глазурных покрытий // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ. – 1999. - № 34. - С. 57-61.

Здобувачем запропоновано критерії оцінки декоративних властивостей поливних покриттів.

11. Лисачук Г.В., Рыщенко М.И., Щукина Л.П., Трусова Ю.Д. Стеклокристаллические глазурные покрытия с регулируемыми свойствами на основе системы  $\text{Li}_2\text{O-RO-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  // Сборник научных трудов ОАО “УкрНИИогнеупоров им. А.С.Бережного”. – Харьков: Каравелла, 2000. - № 100. - С. 121-126.

Здобувачеві належить ідея про можливість регулювання ТКЛР покриттів шляхом керованого фазоутворення.

12. Лисачук Г.В. Теоретические и технологические основы получения матовых глазурных покрытий // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 2000. - № 91. - С. 120-124.

13. Лисачук Г.В., Питак О.Я., Радкевич Л.Н., Набоков А.П., Василенко П.С., Ромашко Ю.В. Малокомпонентные покрытия для скоростного низкотемпературного обжига // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 2000. - № 105. - С. 22-24.

Здобувачеві належить постановка задачі досліджень, розробка складів покриттів та встановлення залежностей їх властивостей від параметрів термообробки.

14. Лисачук Г.В., Трусов Н.В., Трусова Ю.Д. Термодинамическое определение оптимальных условий получения  $\text{Li}_2\text{O}$  - содержащих стеклокристаллических покрытий для керамических материалов // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 2000. - № 115. - С. 149-156.

Здобувач провів розрахунки термодинамічної вірогідності утворення алюмосилікатів літію в покриттях, що формуються за швидкісними режимами термообробки.

15. Рыщенко М.И., Лисачук Г.В., Питак О.Я. Некоторые особенности формирования керамики в условиях неустановившегося теплового потока // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 2000. - № 123. - С. 73-76.

Здобувачем надано рекомендації щодо використання результатів



розрахунків кількості силікатного розчину для розробки складів покриттів.

16. Лисачук Г.В. Научные основы синтеза глазурных стекол с регулируемы-ми свойствами // Вестник Национального технического университета “ХПИ”. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2001. - № 18. - С. 25-29.

17. Лисачук Г.В., Трусова Ю.Д., Трусов Н.В., Набоков А.П., Белостоцкая Л.А. Применение термодинамического анализа для оптимизации составов глазурных стекол // Вестник Национального технического университета “Харьковский политехнический институт”. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2001. - № 19. - С. 14-18.

Здобувачем з використанням методики термодинамічних розрахунків складу продукційних сумішей встановлено оптимальний концентраційний склад шихти для синтезу заданих кристалічних фаз.

18. Лисачук Г.В., Трусова Ю.Д., Радкевич Л.Н., Набоков А.П. Кристаллизующиеся глазурные стекла в титансодержащих системах // Вестник Национального технического университета “Харьковский политехнический институт”. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2001. - № 20. - С. 3-6.

Здобувачем експериментально доведено можливість застосування розрахункового методу для прогнозування фазового складу покриттів, що містять  $TiO_2$ .

19. Рыщенко М.И., Лисачук Г.В., Набоков А.П., Радкевич Л.Н., Трусова Ю.Д., Вернигора К.П. Исследование динамики свойств заглушенных малоборных покрытий в температурном интервале 700-1000<sup>0</sup>С // Сборник научных трудов ОАО “УкрНИИогнеупоров им. А.С.Бережного”. – Харьков: Каравелла, 2001. - № 101. - С. 157-161.

Здобувачем досліджено динаміку змінювання властивостей покриттів та сформульовано висновки щодо оптимізації їх фазового складу.

20. Лисачук Г.В. Стеклокристаллические покрытия по керамике для защиты информационных систем от электромагнитного и радиоактивного воздействия // Вестник Национального технического университета “Харьковский политех-нический институт”. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2002. - № 16. - С. 99-102.

21. Лисачук Г.В. Исследование теоретического пространства составов боросиликатных глазурных стекол // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІвогне-тривів ім. А.С.Бережного”. – Харьков: Каравелла, 2002. - № 102. - С. 116-122.

22. Лисачук Г.В., Рыщенко М.И., Трусов Н.В., Трусова Ю.Д. Термодинамический прогноз равновесного состава, образующегося при высокотемпературном взаимодействии в цинксодержащей системе // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2002. - № 1. - С. 52-55.

Здобувачем з використанням методики термодинамічних розрахунків рівно-

важного складу продукційних сумішей встановлено оптимальний режим термообробки шихти для синтезу заданих кристалічних фаз у цинквміщуючій системі.

23. Рыщенко М.И., Лисачук Г.В., Радкевич Л.Н., Трусова Ю.Д., Набоков А.П., Ромашко Ю.В. Синтез малооборных глазурных стекол с высокой степенью заглушенности // Будівельні матеріали та вироб. – Київ: НДІБМВ, 2002. - № 1. - С. 24-25.

Здобувачеві належить обґрунтування області складів малооборних стекол та прогнозні розрахунки їх здатності до знепрозорення.

24. Лисачук Г.В., Радкевич Л.Н., Савицкий Б.А. Заглушенные стеклокристаллические покрытия по керамике // Вестник Национального технического университета “Харьковский политехнический институт”. – Харьков: НТУ “ХПИ”. – 2002. - № 17. - С. 59-62.

Здобувачу належить узагальнення та інтерпретація результатів електронно-мікроскопічних досліджень структури склокристалічних покриттів.

25. Олефиренко Н.Г., Пирумян Ю.Л., Трусова Ю.Д., Шульженко М.В., Лисачук Г.В., Рыщенко М.И. Использование отходов очистки сточных вод в производстве строительной керамики // Стекло и керамика. – М., 1986. - № 6. - С. 3-4.

Здобувачем було обґрунтовано роль оксиду заліза (III) в фазоутворенні при синтезі зносостійких поливних покриттів.

26. Рыщенко М.И., Новиков А.Ю., Трусова Ю.Д., Лисачук Г.В., Олефиренко Н.Г. Износостойкие нефритованные белые глазури в производстве плиток для полов // Стекло и керамика. – М., 1989. - № 4. - С. 18-20.

Здобувачем виконано обґрунтування каталізуючої дії оксиду цинку в процесах фазоутворення в нефритованих покриттях.

27. Попенко Г.С., Рыщенко М.И., Лисачук Г.В., Олефиренко Н.Г. Керамические массы с заданными свойствами // Стекло и керамика. – М., 1990. - № 12. - С. 9-10.

Здобувач прийняв безпосередню участь у розробці алгоритму програми для розрахунку ступеня спікання шихти.

28. Рыщенко М.И., Лисачук Г.В., Трусова Ю.Д., Федоренко Е.Ю., Лесных Н.Ф. Эффективная технология полифункциональных стеклокристаллических покрытий // Химическая промышленность. – М., 1993. - № 11. - С. 580-582.

Здобувачем висунуто гіпотезу про вірогідність утворення нових фаз у склі, що кристалізується, на базі системи оксидів CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>.

29. Рыщенко М.И., Лисачук Г.В., Щукина Л.П., Федоренко Е.Ю., Трусова Ю.Д. Изучение структуры и свойств ситаллизированных покрытий с привлечением количественного РФА // Стекло и керамика.–М., 1997. - № 2. - С. 21-23.

Здобувачу належить лабораторна реалізація методики кількісного рентге-

нофазового аналізу матеріалів.

30. Лисачук Г.В., Щукина Л.П. Процессы фазообразования при формировании легкоплавких глазурей ситаллизированного типа // Стекло и керамика. – М., 2001. - № 3. - С. 30-32.

Здобувачем проведено терморентгенографічні дослідження процесів фазоутворення при термообробці покриттів з метою встановлення оптимального режиму їх швидкісного випалу.

31. Лисачук Г.В., Козуб П.А., Радкевич Л.Н., Трусова Ю.Д. Оценка свойств борно-циркониевых глазурей с помощью статистических методов // Стекло и керамика. – М., 2001. - № 7. - С. 24-27.

Здобувачем отримано математичні моделі впливу хімічного складу покриттів, які містять кристалічну фазу, на їх експлуатаційні властивості.

32. Лисачук Г.В., Трусов Н.В., Трусова Ю.Д., Щукина Л.П. Прогнозирование равновесного состава продуктов высокотемпературного взаимодействия в сложных оксидных системах // Стекло и керамика. – М., 2003. - № 8. – С. 24 -27.

Здобувач сформував уточнену базу термодинамічних констант для проведення прогнозних розрахунків для отримання високотемпературних нефритованих склокристалічних полив.

33. Патент України 55113А МПК 7 С03С8/04 Полива / Лисачук Г.В., Рищенко М.І., Трусова Ю.Д., Білостоцька Л.О., Павлова Л.В., Щукина Л.П.; Заявл. 01.07.2002; Опубл. 17.03.2003; Бюл. № 3.

Здобувачем відпрацьовані технологічні параметри термообробки поливи, за рахунок чого отримане покриття з високими експлуатаційними показниками.

34. Патент України 47986А МПК 7 G12В17/02, G21F1/00 Пристрій захисту інформаційних систем від електромагнітних та радіаційних впливів / Лисачук Г.В.; Заявл. 05.02.2002; Опубл. 15.07.2002; Бюл. № 7. – 2 с.

35. Способ термообработки глазури : А.с. 1668337 СССР, МКИ5С04 В 33/32, 03 С 8/06 / Рыщенко М.И., Лисачук Г.В., Трусова Ю.Д., Олефиренко Н.Г., Павлова Л.В., Шульженко М.В. - № 44651831/33; Заявл. 16.02.89; Опубл. 07.08.91, Бюл. № 29. – 3 с.

Здобувач запропонував режим випалу та додаткове введення до складу поливи  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  і  $\text{ZnO}$ , що дозволило отримати покриття з низьким значенням температурного коефіцієнта лінійного розширення і підвищеними експлуатаційними властивостями.

**АНОТАЦІЇ**

**Лісачук Г.В. Склокристалічні поліфункціональні покриття по кераміці з регульованими властивостями. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. - Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2003.

Дисертація присвячена розробці наукової концепції створення склокристалічних покриттів (СКП) по кераміці з регульованими властивостями. На підставі фізико-хімічних досліджень системи  $R_2O-RO-R_2O_3-RO_2$ , де  $R_2O - Li_2O, Na_2O, K_2O$ ;  $RO - CaO, MgO, ZnO, SrO, BaO$ ;  $R_2O_3 - Al_2O_3, B_2O_3$ ;  $RO_2 - SiO_2, TiO_2, ZrO_2$  розроблені принципи одержання поліфункціональних СКП. Отримано СКП у різних підсистемах, виявлено умови синтезу кристалічних фаз, які забезпечують задані властивості покриттів. Запропоновано новий підхід до створення СКП, який полягає у використанні оригінальних розрахункових методик на всіх етапах їх одержання. Розроблено методику проектування складів СКП, яка дозволяє охопити всю сукупність паралельно-послідовних реакцій, що протікають у шихті при її нагріванні та полягає в прогнозі складу продуктів фазоутворення.

Встановлено закономірності формування моно-, полікристалічних та ліквіційно-ситальних низькотемпературних покриттів.

**Ключові слова:** склокристалічні покриття по кераміці, метод спрямованої кристалізації фаз, ліквіція, монокристалічна та полікристалічна структура, регульовані властивості, поліфункціональність, захисні покриття.

**Лісачук Г.В. Стеклокристаллические полифункциональные покрытия по керамике с регулируемым свойствами. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. - Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2003.

Диссертация посвящена разработке научной концепции создания полифункциональных стеклокристаллических покрытий по керамике с регулируемым свойствами в условиях интенсивной термообработки.

В диссертации разработаны теоретические основы получения стеклокристаллических покрытий, которые базируются на изучении фазовых равновесий в многокомпонентных системах оксидов. С использованием термодинамического, геометро-топологического и физико-химических

методов исследования получены данные о субсолидусном строении систем  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

Исследованы поля составов в различных частных системах, входящих в общую исследуемую систему оксидов  $\text{R}_2\text{O-RO-R}_2\text{O}_3\text{-RO}_2$ , где  $\text{R}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ ;  $\text{RO} - \text{CaO}, \text{MgO}, \text{ZnO}, \text{SrO}, \text{BaO}$ ;  $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3$ ;  $\text{RO}_2 - \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$ , и выявлены основные кристаллические фазы, которые при формировании в стекле обеспечивают оптимальные показатели свойств покрытий. К их числу относятся ганит, диопсид,  $\beta$ -сподумен, кордиерит, гардистонит, цельзиан, сфен.

Статистическими методами получены математические модели, описывающие влияние отдельных компонентов глазурных стекол на свойства покрытий. Установлена определяющая роль двухвалентных оксидов в формировании структуры и свойств покрытий.

Предложен новый подход к созданию полифункциональных стеклокристаллических покрытий с заданными свойствами, который заключается в использовании оригинальных расчетных методов на всех этапах их разработки. К таковым относятся методы оценки структурного состояния глазурных стекол и их склонности к фазовым превращениям, методика прогнозных термодинамических расчетов равновесного состава продуктов взаимодействий в шихте в широком интервале температур, применение которых существенно сокращает временные затраты на проведение исследований.

С использованием комплекса современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования установлены закономерности процессов формирования стекловидных, монокристаллических, поликристаллических и ликвационно-ситалльных покрытий. Скорость образования кристаллических фаз в низкотемпературных ( $750\text{-}960\text{ }^\circ\text{C}$ ) стеклокристаллических покрытиях обеспечивается созданием организованной микрогетерогенности в расплаве, сохраняющем ближний порядок заданных соединений, и дальнейшей их кристаллизацией. Изучены зависимости "состав-структура-свойство", позволяющие оптимизировать условия получения покрытий с заданными эксплуатационными характеристиками, а также регулировать свойства путем управляемого фазообразования. Получены составы стеклокристаллических покрытий с повышенными показателями термостойкости ( $> 450\text{ }^\circ\text{C}$ ), микротвердости ( $5600\text{-}8800\text{ МПа}$ ), химической стойкости по ГОСТ 473.1-81 и ГОСТ 473.2-81 ( $> 99\%$ ), белизны ( $72\text{-}80\%$ ) и блеска ( $65\text{-}80\%$ ).

Установлен механизм формирования нефритованных износостойких (износостойкость  $0,015\text{-}0,018\text{ г/см}^2$ ) покрытий, получаемых по композиционному способу, и бесцирконовых заглушенных (белизна  $82\%$ , микротвердость  $6500\text{-}7500\text{ МПа}$ ) покрытий, получаемых по методу направленной кристаллизации фаз. Для высокотемпературных ( $1100\text{-}1250\text{ }^\circ\text{C}$ ) покрытий определены температурные границы процессов формирования, растворения в расплаве и рекристаллизации основных армирующих фаз. Выявлен механизм бесpigментного окрашивания

при высокотемпературном синтезе покрытий, заключающийся в образовании шпинелеподобных хромофорных фаз с высокой устойчивостью к воздействию силикатного расплава. Показана возможность применения стеклокрис-таллических композиционных покрытий для защиты от электромагнитного воздействия. По результатам проведенных научных и экспериментальных разработок созданы полифункциональные стеклокристаллические покрытия для технологий керамических плиток различного назначения и санитарно-технической керамики. Новизна разработок подтверждена 9 патентами Украины и 14 авторскими свидетельствами. Разработанные покрытия прошли апробацию и внедрены на предприятиях керамической отрасли промышленности.

**Ключевые слова:** стеклокристаллические покрытия по керамике, метод направленной кристаллизации фаз, ликвация, монокристаллическая и поликристаллическая структура, регулируемые свойства, полифункциональность, защитные покрытия.

**Lisachuk G.V. Glass-crystal polyfunctional coatings on ceramic with properties, which are regulated . – Manuscript.**

Thesis for Doctor of Technical Sciences degree on the speciality 05.17.11 – technology of hard-melting nonmetallic materials. – National Technical University “Kharkiv Politechnical Institute”, Kharkiv, 2003.

This thesis is devoted to elaboration of the science concepts in creation of the polyfunctional glass-crystal coatings on ceramics with properties, which are regulated, in intensive thermal work-up conditions. It also provides elaboration to the theoretical principles on obtaining the glass-crystal coatings based on study of system  $R_2O-RO-R_2O_3-RO_2$  ( $R_2O-Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ;  $RO-CaO$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ;  $R_2O_3-Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ;  $RO_2-SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ). In different particular systems the glass-crystal coatings were obtained. The conditions of crystal phases synthesis, which ensure the required properties of coatings, were revealed. This research offers a new approach to creating polyfunctional glass-crystal coatings, consisting of original calculation methods in each stage of the coatings' elaboration. The research determined conformities to natural laws of the forming processes of monocrystalline, polycrystalline and liquation-sytall low-temperature coatings.

**Key words:** glass-crystal coatings, the method of directed crystallization, liquation, monocrystalline and polycrystalline structure, properties, which are regulated, polyfunction, screening coatings.

Відповідальний за випуск к.т.н., проф. Пітак Я.М.