

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

**РОМАНОВА Олеся Олександрівна**



УДК 666.29; 537.874.7; 658.567

**СКЛОКРИСТАЛІЧНІ ФЕРИТВМІСНІ ПОКРИТТЯ ПО КЕРАМІЦІ  
СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2011

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Лісачук Георгій Вікторович,**  
Національний технічний університет  
"Харківський політехнічний інститут",  
завідувач науково-дослідної частини

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, старший науковий  
співробітник  
**Пашенко Євген Олександрович,**  
Інститут надтвердих матеріалів  
ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ,  
старший науковий співробітник відділу фізико-хімії  
композиційних алмазовмісних матеріалів

кандидат технічних наук, доцент  
**Литовченко Сергій Володимирович,**  
Харківський національний університет  
ім. В.Н. Каразіна, м. Харків,  
доцент кафедри матеріалів реакторобудування

Захист відбудеться «24» лютого 2011 р. о 15<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті "Харківський політехнічний інститут" за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий «21» січня 2011 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради, д.т.н., проф.



Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Використання склокристалічних покриттів по кераміці спеціального призначення дає можливість ефективно вирішувати складні завдання в області сучасних будівельних технологій. Теперішній спосіб життя людини характеризується підвищеною концентрацією різних видів електромагнітних випромінювань (ЕМВ), в тому числі промислового, медичного, дослідницького устаткування, теле- і радіостанцій, супутникового та стільникового зв'язку й багатьох інших. У зв'язку із цим проблема захисту від негативного впливу ЕМВ біологічних та технічних об'єктів шляхом створення будівельних елементів із покриттями спеціального призначення стає вельми суттєвою.

Найбільш ефективними з точки зору захисту від ЕМВ є радіопоглинаючі матеріали, які за електрофізичними ознаками поділяються на матеріали діелектричного, феритового та ферито-діелектричного типу. Перевагою широко відомих феритових поглиначів є їх мала матеріалоемність, однак вони виготовляються за складною технологією та мають недостатньо широку смугу робочих частот. Ці недоліки можуть бути усунені при проектуванні евтектичних та стехіометричних складів покриттів як за композиційним типом, так і з використанням методу спрямованої кристалізації.

Враховуючи вищезначене, розробка перспективних склокристалічних покриттів по кераміці спеціального призначення з високими показниками експлуатаційних характеристик, що забезпечують ефективний захист біологічних і технічних об'єктів від впливу електромагнітного випромінювання, є актуальною проблемою сучасної технології тугоплавких неметалічних матеріалів та визначає напрямок дисертаційних досліджень.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами.** Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» у рамках завдань фундаментальних держбюджетних НДР МОН України: «Теоретичні основи низькотемпературного синтезу нового класу високостійких склокристалічних матеріалів та покриттів» (№ ДР 0103U001530), «Дослідження процесів формування структури склокристалічних покриттів у системі  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--RO--B}_2\text{O}_3$  за участю прекурсорів» (№ ДР 0106U001504), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

**Мета і задачі досліджень.** Метою дисертаційної роботи є розробка складів та основних технологічних параметрів отримання склокристалічних покриттів по кераміці спеціального призначення з ефективною захисною дією від електромагнітного випромінювання.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні задачі:

– дослідження діаграм стану потрійних залізовмісних оксидних систем  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$  та  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--NiO}$ , на базі яких має бути обґрунтований вибір складів прекурсорів для синтезу феритвмісних склокристалічних покриттів;

– дослідження фізико-хімічних, експлуатаційних та електромагнітних властивостей склокристалічних покриттів по кераміці спеціального призначення;

– визначення оптимальних складів склокристалічних покриттів, що за-

безпечують отримання виробів із заданими фізико-технічними та естетичними показниками та встановлення залежностей «склад–властивість» від співвідношення фазоутворюючих оксидів та умов термообробки;

– дослідження фазового складу і структури розроблених склокристалічних покриттів у взаємозв'язку з їх властивостями з метою встановлення закономірностей формування керамічного виробу спеціального призначення з комплексом високих експлуатаційних та захисних характеристик;

– здійснення лабораторних випробувань захисних властивостей керамічних виробів із склокристалічними покриттями та розробка практичних рекомендацій щодо їх використання у виробничих умовах.

**Об'єкт дослідження** – процес формування склокристалічних феритвмісних покриттів по кераміці в умовах швидкісного випалу.

**Предмет дослідження** – фізико-хімічні закономірності синтезу склокристалічних феритвмісних покриттів по кераміці спеціального призначення шляхом скерованої кристалізації із застосуванням прекурсорів.

**Методи дослідження.** Теоретичні дослідження здійснювали із залученням комплексу фізико-хімічних розрахунків в системах фазоутворюючих оксидів згідно положень фізичної хімії силікатів. Електромагнітні, фізико-механічні, експлуатаційні та захисні властивості керамічних матеріалів визначали згідно з діючими нормативними документами. Прогнозування структурного стану та фізико-механічних властивостей вихідних фрит та готових покриттів здійснювали за допомогою комплексу розрахункових стандартних та оригінальних методик. Для вивчення властивостей і структури матеріалів застосовували комплекс сучасних фізико-хімічних методів аналізу (рентгенофазовий, диференційно-термічний, ділатометричний, петрографічний, ІЧ-спектральний аналізи). При реалізації експерименту використовували методи симплекс-решітчастого планування та статистичної обробки результатів за допомогою прикладних програм Statistica 6.0.

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

– вперше проведено тріангуляцію систем  $Fe_2O_3 - Al_2O_3 - CoO$  та  $Fe_2O_3 - Al_2O_3 - NiO$  за допомогою отриманого рівняння теплоємності для феритів кобальту і нікелю з урахуванням їх магнітних властивостей, визначено співіснуючі фази та евтектики в елементарних трикутниках;

– термодинамічно обґрунтована та експериментально підтверджена можливість формування прекурсорів феритового складу безпосередньо із скломатриці при синтезі склокристалічних покриттів по кераміці спеціального призначення;

– встановлено особливості синтезу феритвмісного склокристалічного покриття шляхом попередньої термообробки шихти (800 °С) та подальшого її плавлення ((1250 – 1300) °С), що забезпечує значення магнітної проникності на рівні ( $\mu = 5,19 \div 7,28$  ум. од.) та питомого об'ємного опору в межах  $((1,5 \div 3,4) \cdot 10^4$  Ом·м);

– встановлено залежності основних експлуатаційних характеристик (термостійкість – 225 ÷ 250 °С, мікротвердість – 4030 ÷ 5340 МПа,

ТКЛР –  $(4 \div 5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) від співвідношення фазоутворюючих оксидів та визначено, що вміст прекурсору у кількості  $32 \div 36$  мас. % зумовлює отримання довговічних та екологічно чистих спеціальних керамічних виробів із захисними властивостями.

**Практичне значення одержаних результатів** для будівельної промисловості полягає у створенні керамічних виробів із спеціальними властивостями. Розроблено склади і ресурсо- та енергозберігаючу технологію склокристалічних покриттів по кераміці методом скерованої кристалізації із застосуванням прекурсорів, що забезпечують ефективний захист біологічних і технічних об'єктів від впливу електромагнітного випромінювання.

Для одержаних керамічних виробів встановлено зниження дії електромагнітного випромінювання у діапазоні частот  $26 \text{ ГГц} \div 36 \text{ ГГц}$  в середньому на  $21,5 \text{ дБ}$  порівняно з  $1,1 \text{ дБ}$  для традиційної личкувальної кераміки.

Проведені натурні випробування спеціальної кераміки із склокристалічними ферит-вмісними покриттями у ТОВ «Терра-АВТ» (м. Харків) для захисту персоналу від дії електромагнітного випромінювання підтвердили зниження напруженості електромагнітного поля в частотному діапазоні від  $80 \text{ МГц}$  до  $1000 \text{ МГц}$  в середньому майже в  $10$  разів.

Результати досліджень впроваджені в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ» при підготовці бакалаврів, спеціалістів і магістрів за спеціальністю 091606 «Хімічна технологія тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів».

Науково-технічна новизна розробок підтверджена 4 патентами України на корисну модель (№ 25888, № 27297, № 35855, № 37004).

**Особистий внесок здобувача.** Всі наукові результати, що викладені в дисертації та винесені на захист, одержані здобувачем особисто. Серед них: аналіз наукової та патентної літератури; участь у плануванні та проведенні теоретичних і експериментальних досліджень; аналіз та інтерпретація отриманих результатів. Постановка задач досліджень, аналіз і обговорення отриманих результатів, узагальнення отриманої інформації та формулювання висновків виконувались здобувачем спільно з науковим керівником.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: Міжнародних науково-технічних конференціях “Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості” (м. Харків, 2007– 2009 рр.); Всеукраїнських конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, (м. Київ, 2007, 2008 рр.); Міжнародних науково-технічних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології”, (м. Дніпропетровськ, 2007, 2009 рр.); Наукових конференціях “Львівські хімічні читання”, (м. Львів, 2007, 2009 рр.); Міжнародних науково-практичних конференціях “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я” (м. Харків, 2007 – 2009 рр.); XVIII Міжнародній науково-практичній конференції “Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии” (м. Белгород, Росія, 2007 р.); Всеукраїнських наукових конференціях студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення” (м. Донецьк,



2008, 2009 рр.); Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів “Хімічні Каразинські читання” (м. Харків, 2009 р.); I Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов” (м. Харків, 2009 р.).

**Публікації.** Основні положення та наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 24 наукових працях, серед них 6 статей у фахових виданнях ВАК України та 4 патентах України на корисну модель.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, п’яти розділів, висновків, додатків, списку літератури. Загальний обсяг дисертації становить 201 сторінку, з них – 66 рисунків по тексту, 20 рисунків на 18 окремих сторінках, 38 таблиць по тексту, 2 таблиць на 2 окремих сторінках, 5 додатків на 16 сторінках; списку використаних літературних джерел з 149 найменувань на 15 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність та доцільність дисертації, сформульовано її мету і задачі, визначено об’єкт, предмет і методи дослідження, наукову новизну та практичну значущість роботи.

У **першому розділі** приведені дані щодо основних джерел електромагнітного випромінювання та їх дії як на організм людини, так і на електронні системи. Проведено аналітичний аналіз науково-технічної та патентної інформації, систематизовані дані з питання одержання матеріалів, здатних захищати від негативної дії електромагнітного випромінювання радіочастотного діапазону. Розглянуто механізми послаблення дії електромагнітного випромінювання існуючими захисними матеріалами. Показано, що в області високих частот (діапазон від 30 МГц до 3000 ГГц) пріоритет віддається радіопоглинаючим засобам захисту.

Приведений огляд існуючих розробок в області створення захисних матеріалів показав, що перспективним напрямком є розробка технології отримання керамічних лицювальних матеріалів, а саме керамічних композицій з діелектричною матрицею та провідником (напівпровідником) або магнітним матеріалом як наповнювачем. В цьому випадку основною проблемою постає одержання захисних керамічних матеріалів і покриттів за композиційною технологією з урахуванням необхідності зберігання фізичних властивостей добавки при високотемпературній термообробці композицій (~ 1000°C), що не завжди є можливим за причини хімічної взаємодії добавки з матеріалом. Ця проблема може бути вирішена при використанні методу спрямованої кристалізації феромагнітної фази безпосередньо в середовищі матричного матеріалу. Завдяки такому підходу до синтезу заданої фази виникає можливість одержання більш однорідної тонкодисперсної структури магнітного наповнювача.

На підставі проведеного аналітичного аналізу науково-технічної та патентної інформації сформульована мета і визначені задачі дисертаційної роботи.

У **другому розділі** наведена характеристика використаних сировинних матеріалів, технічних продуктів і хімічних реактивів, викладені технологічні

особливості отримання дослідних керамічних матеріалів, обґрунтовано вибір методик та приладів, надано опис розрахункових методів досліджень, застосованих в роботі.

Для вивчення структури матеріалів використовували комплекс сучасних фізичних та фізико-хімічних методів аналізу (рентгенофазовий, диференційно-термічний, ділатометричний, ІЧ-спектральний, петрографічний та електронно-мікроскопічний аналізи).

Температурний коефіцієнт лінійного розширення полив вимірювався на ділатометрі DIL 402 PC, визначення кута змочування керамічної основи розплавом модельної склакомпозиції здійснювалось на високотемпературному мікроскопі МН-2, мікротвердість склокристалічних покриттів визначали на приборі ПМТ-3, термостійкість покриттів встановлювали згідно з ДСТУ Б В.2.7-118-2002. Хімічну стійкість визначали за ГОСТ 10134.1-82 (метод б).

Вимірювання електричного опору, діелектричної проникності та тангенсу кута діелектричних втрат проводили за ГОСТ 24409-80 та ГОСТ 22372-77. Магнітну проникність визначали за допомогою схеми з катодним осцилографом. Вимірювання коефіцієнту проходження за потужністю і відбиття проводилися на двопозиційній установці квазіоптичного типу.

У **третьому розділі** представлено результати теоретичних досліджень, спрямованих на вивчення будови трикомпонентних систем  $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  з урахуванням зміни магнітного стану фаз.

Визначено, що залежності теплоємності феритів від температури  $C_p = f(T)$  мають дві гілки – низькотемпературну і високотемпературну, що обумовлюється наявністю точки Кюрі для магнітних речовин. Для фериту нікелю залежності низькотемпературної та високотемпературної гілки мають наступний вигляд відповідно:

$$C_p = 28,78 + 0,021 \cdot T \quad (\text{до } 870 \text{ K}), \quad C_p = 34,67 + 0,008 \cdot T \quad (\text{вище } 870 \text{ K}).$$

Для фериту кобальту  $C_p = f(T)$  ці залежності мають такий вигляд:

$$C_p = 23,76 + 0,003 \cdot T \quad (\text{до } 779 \text{ K}), \quad C_p = 34,74 + 0,008 \cdot T \quad (\text{вище } 779 \text{ K})$$

З урахуванням цих відмінностей було проведено триангуляцію наведених трикомпонентних систем. Виявлено, що при температурах 814 K для кобальтової та 1186 K для нікелевої систем відбувається перебудова конод у трикутниках. Отже, до температури перебудови існують коноди між сполуками  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  і  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (рис. 1), а при збільшенні температури відбувається зміна міжфазових співвідношень і утворюються коноди між  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{CoO}$  і  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{NiO}$  (рис. 2).

На основі проведених теоретичних досліджень в системах  $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  було визначено, що вказані системи складаються з чотирьох елементарних трикутників. Мінімальні розраховані температури евте-

ктик становлять 1523 К та 1535 К і знаходяться в трикутниках  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$  –  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$  відповідно.

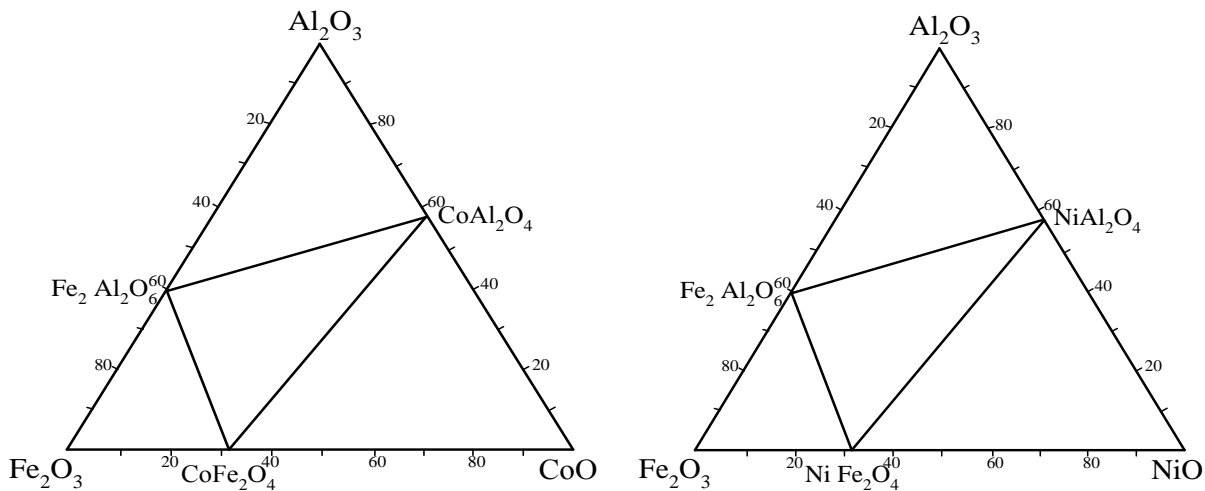


Рис. 1. Триангуляція систем нижче температури перебудови конод

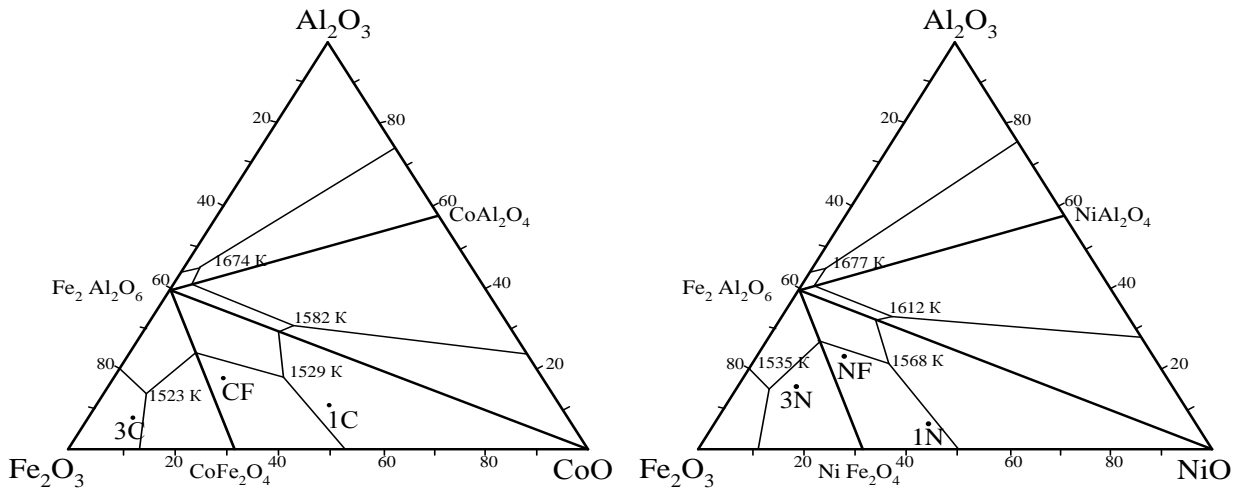


Рис. 2. Будова систем вище температури перебудови конод

З метою обґрунтованого вибору хімічних складів склокристалічних композицій, здатних до утворення феритів кобальту і нікелю, було визначено найбільш технологічні області систем та обрані точки складів (рис. 2) з точки зору зменшення температур процесів фазоутворення, для яких побудовано діаграми стану та визначено фазовий склад та температуру кристалізації розплаву. З метою зменшення температури формування розплаву оксидні композиції – прекурсори у кількості 21 – 35 % доповнювалися склоутворюючими оксидами  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  та плавнями  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ .

Здійснене прогнозування структури і властивостей запроєктованих склокристалічних покриттів. Встановлено, що за показниками структурно-чутливих коефіцієнтів дослідні стекла є відносно легкоплавкими (температура утворення розплаву при 850 °С). Оскільки дослідні суміші не вміщують лужних оксидів, процеси формування структури скла в них є досить складними. Це можна заключити з величин коефіцієнту  $f_{\text{Si}}$ , що характеризують кремнекисневий каркас



як неоднорідний та не подовжений. Такі значення структурного коефіцієнту свідчать про можливість утворення дискретних радикалів типу  $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ ,  $[\text{SiO}_3]$ . В результаті цього модельні стекла характеризуються високою схильністю до кристалізації, на що також вказують значення структурно-чутливих коефіцієнтів  $f_{\text{Si}}$ ,  $\psi_{\text{B}}$ ,  $K_{\text{кр}}$  та структурна формула стану оксидів алюмінію та бору за їх спільної присутності. Розраховані показники логарифму в'язкості та поверхневого натягу розплаву також свідчать про високу схильність склакомпозицій до кристалізації фаз типу феритів.

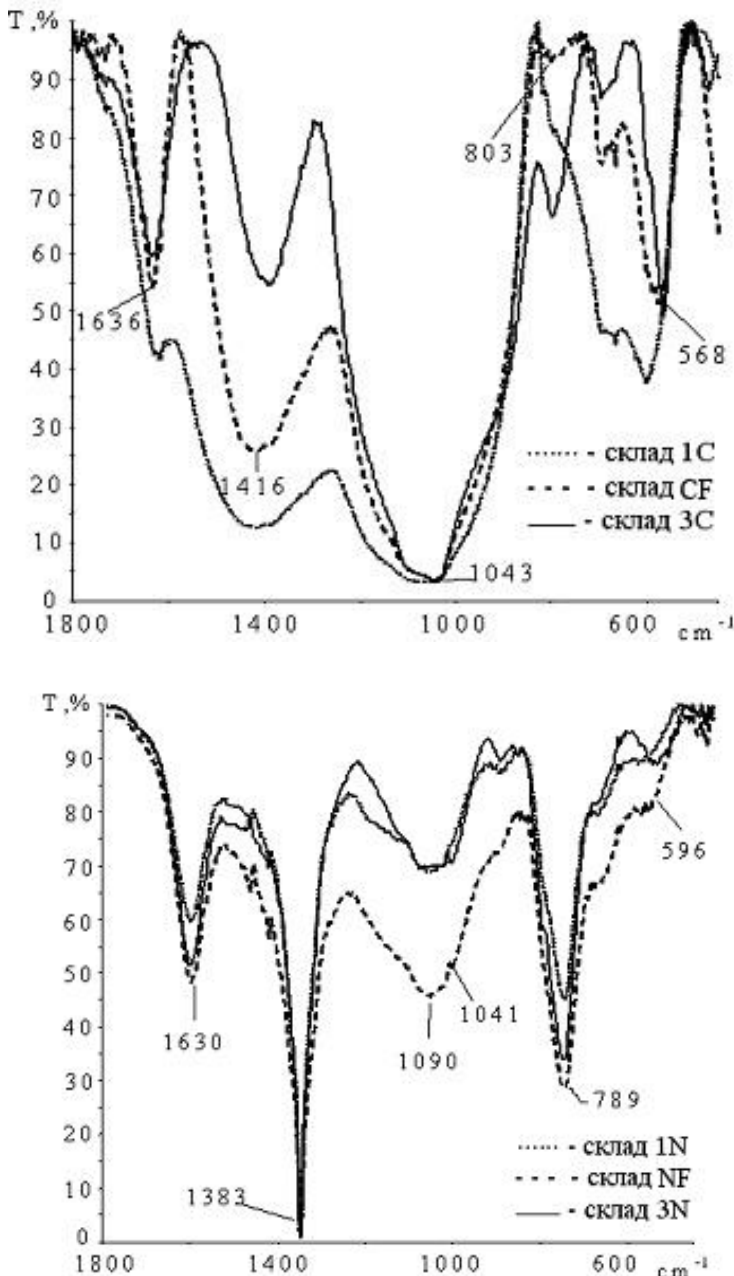


Рис. 3. Результати ІЧС фрит феритвмісних покриттів

За допомогою методу ІЧС досліджено наявність координованих оксидних груп в складі композиції, валентний стан фазоутворюючих оксидів та ступінь полімеризації матричного скла (рис. 3).

На всіх кривих присутні максимуми  $550 - 600 \text{ cm}^{-1}$ , які свідчать про наявність іонів заліза в тетраедричній координації та максимуми при  $600 - 640 \text{ cm}^{-1}$ , що вказують на присутність шестикоординованого оксиду заліза. В кобальтвмісних модельних стеклах більшу інтенсивність мають максимуми, характерні для немостикових зв'язків тетраедрів  $[\text{SiO}_4]$  при  $800 - 850 \text{ cm}^{-1}$ , а також острівних силікатів – при  $935 - 950 \text{ cm}^{-1}$ . Полімеризація тетраедрів  $[\text{SiO}_4]$  з плечем при  $1000 - 1050 \text{ cm}^{-1}$  вказує на наявність матричної склофази, причому максимуми при  $1383 \text{ cm}^{-1}$  в нікельвмісних складах і  $1416 \text{ cm}^{-1}$  в кобальтвмісних складах вказують на наявність груп  $[\text{BO}_4]$  в складі скла. З огляду на хімічний склад склофази, нікельвмісні складки є більш однорідними щодо кристалічних фаз, а кобальтові складки значно різняться за координацією оксидних груп.

За результатами рентгенофазового аналізу в композиції CF (рис. 2) основною і єдиною фазою виступає ферит кобальту, в композиції 3С виявлено присутність побічних фаз (гематит, кристобаліт), а в композиції 1С ферит кобальту зовсім відсутній. Таке фазоутворення відповідає встановленій будові діаграми стану системи  $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  і підтверджує необхідність вибору модельних складів у трикутнику, який утворюють сполуки:  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ .

Необхідною умовою також є дотримання стехіометрії фериту кобальту, але з деяким надлишком вмісту  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , завдяки чому в першу чергу в розплаві скла формується фаза  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Аналогічними є результати дослідження нікельвміщуючих модельних складів композицій: в композиції NF, окрім основної фази фериту нікелю, спостерігається наявність фаз кварцу та  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ . Відхилення від області складів трикутнику  $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{NiO}$  приводить до одержання переважної фази гематиту, оксиду нікелю, кварцу та силікату магнію.

У зв'язку з цим нами був скоригований склад NF: був дещо збільшений вміст оксиду нікелю за рахунок зменшення вмісту оксидів заліза та алюмінію. Таким чином, для подальших досліджень були обрані склади CF та скоригований NF з наступним співвідношення оксидів  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Co}(\text{Ni})\text{O} : \text{Fe}_2\text{O}_3 - 1 : 1 : 3$ .

За допомогою термодинамічної оцінки реакцій фазоутворення у шихтах склокристалічних феритвмісних покриттів було встановлено, що найбільш стійкими продуктами реакцій до температури 1600 К є сполуки шпінелевого типу –  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  для складів CF і NF та  $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  для складу NF. Утворення фериту кобальту можливо при температурах, що не перевищують 1260 К, а фериту нікелю – в широкому інтервалі температур 600 – 1600 К.

Для дослідження кристалізаційної здатності модельних стекол і встановлення температурних границь протікання кристалізаційних процесів було проведено диференційно-термічний аналіз фрит дослідних складів (рис. 4).

Аналіз отриманих даних вказує на те, що температури, при яких відбувається початок розм'якшення фрит, становлять близько 600 °С для складу CF і 640 – 700 °С – для складу NF.

Температури, при яких спостерігається максимум кристалізаційних процесів дещо перевищує 1000 °С, при цьому найбільшою інтенсивністю кристалізації характеризується склад NF. Тому в подальшому був проведений випал покриттів обох складів при однаковій температурі – 1030 °С, але при трьох різних режимах з загальною тривалістю 45, 60 и 90 хвилин.

Встановлено, що, з точки зору отримання найбільшого ступеню закристалізованості покриттів, оптимальним режимом для покриття NF є 90-хвилинний режим, а для покриття CF – 45-хвилинний.

З метою підтвердження наявності захисних властивостей покриттів були експериментально вивчені електрофізичні та електромагнітні властивості розроблених склокомпозицій (табл. 1).

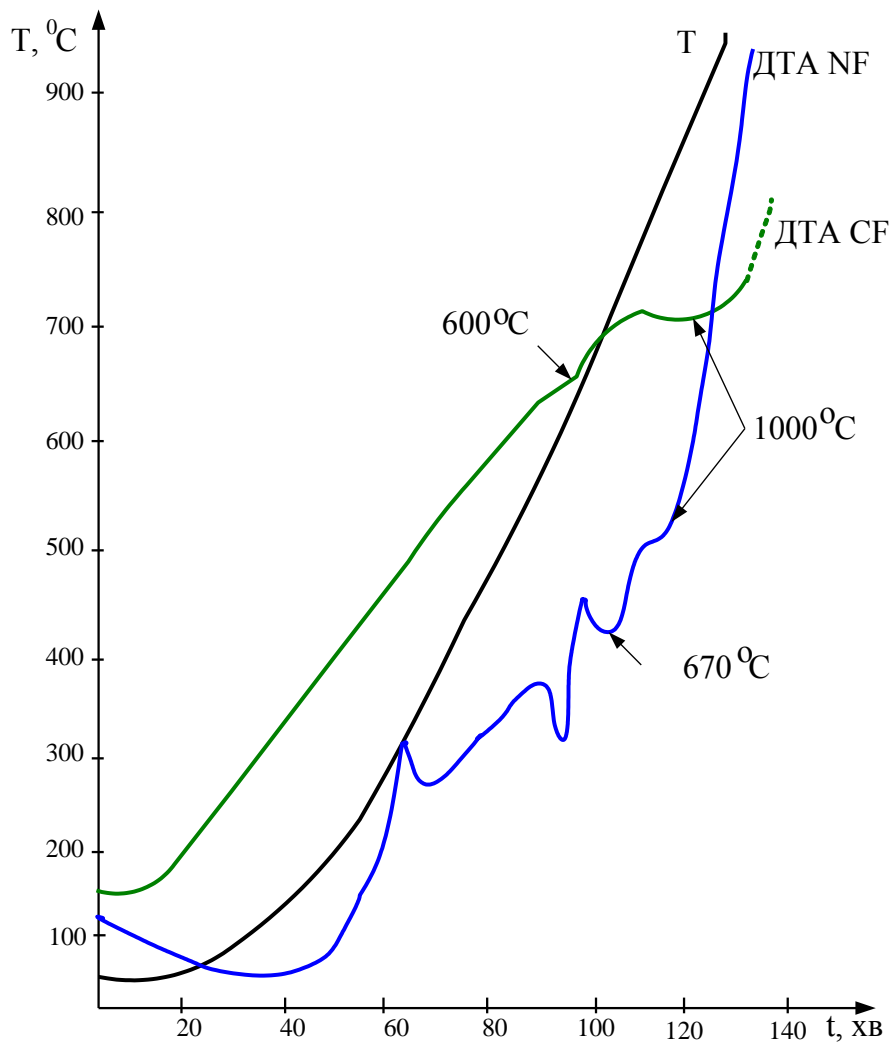


Рис. 4. Результати ДТА фрит

Таблиця 1

## Електрофізичні та електромагнітні властивості покриттів

Шифр складу	Питомий об'ємний опір, $\rho_v$ , Ом·м	Магнітна проникність, $\mu$	Діелектрична проникність ( $\epsilon$ ) при частоті (кГц)			Тангенс кута діелектричних втрат ( $\text{tg}\delta$ ) при частоті (кГц)		
			10	50	100	10	50	100
CF	$0,49 \cdot 10^6$	7,28	7,26	6,85	6,78	0,066	0,188	0,065
NF	$1,2 \cdot 10^6$	5,19	11,58	8,6	9,04	0,216	0,159	0,144

Отриманий рівень показників електрофізичних та електромагнітних властивостей, наведених вище, дозволяє віднести розроблені склокристалічні покриття до магнітних матеріалів, що здатні забезпечувати досить ефективний захист від електромагнітного випромінювання.

Склокристалічні покриття, нанесені на керамічну основу, яка також має спеціальні властивості, підсилюють захисну дію керамічного виробу в цілому. Але основною умовою в даному випадку є ізоляція керамічної основи від впливу атмосфери випалу.

Для розроблених нікель- і кобальтвмісних складів покриттів був вивчений вплив атмосфери випалу на процеси фазоутворення, і, як наслідок, на механічні властивості покриттів.

Випал проводився в окисному, відновному і нейтральному середовищах при однакових температурах – 1030 °С та часі витримки при максимальній температурі – 30 хвилин. За результатами рентгенофазового аналізу було встановлено, що, крім фаз феритів нікелю і кобальту, у покриттях присутні фази  $\beta$ -кристобаліту і магнетиту. Причому із зміною середовища випалу інтенсивність характеристичних піків цих фаз змінюється (рис. 5). Встановлено, що максимальна кількість фази фериту та найменша кількість супутніх фаз виявляється в покриттях, випалених в окисному середовищі. При цьому для отриманих покриттів характерна бездефектна поверхня покриттів з гарним розливом і блиском.

У покриттях, випалених у нейтральному середовищі, спостерігалось різке збільшення кількості  $\beta$ -кристобаліту за рахунок зменшення феритової фази, а

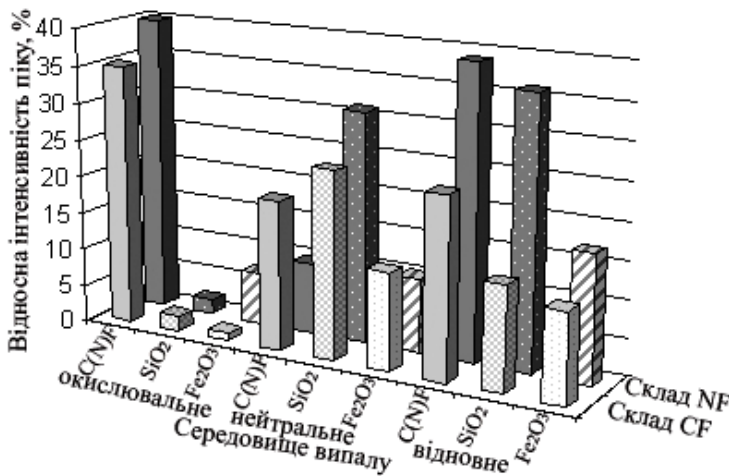


Рис. 5. Залежність фазового складу від середовища випалу

самі покриття мали дефекти, виникнення яких пов'язано з недостатнім розливом поливи. Аналогічний вигляд мали покриття, випалені у відновному середовищі.

Для покриттів кобальтової серії вплив нейтрального і відновного середовища випалу заключається в істотному зменшенні відносної величини характеристичних піків всіх основних фаз. У порівнянні з цим у складах нікелевої серії спостерігається незначне зменшення

піків магнетиту та  $\beta$ -кристобаліту. Але сумарна кількість магнітних фаз для нікельвмісних покриттів не зменшилася.

Показники мікротвердості дослідних покриттів, випалених у різних окисно-відновних умовах, свідчать, що найкращі характеристики покриттів отримані для кобальтвміщуючого складу CF (4210 МПа) і для нікельвміщуючого складу NF (4390 МПа), випалених в умовах окисного середовища. В інших умовах мікротвердість покриттів зменшується, більшою мірою у нікельвміщуючому складі при випалі у нейтральному середовищі і у кобальтвміщуючому складі при випалі у відновному середовищі.

Петрографічними дослідженнями (рис. 6) встановлено наявність феритової фази у вигляді скупчень дуже мілких (2 – 10 мкм) кристалітних утворень, що

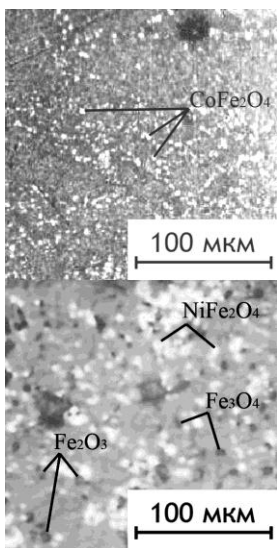


Рис. 6. Мікрофотографії склокристалічних покриттів

складають окремі зерна – домени розміром 25 – 50 мкм, та скелетні форми росту шпінелідів. В складі NF також визначена значна кількість магнітних зерен гематиту та магнетиту.

Таким чином, проведені дослідження підтвердили можливість одержання склокристалічного покриття з магнітними властивостями, що формується за поливною технологією в умовах швидкісної термообробки, переважно в окисному середовищі.

В четвертому розділі представлено результати експериментальних досліджень, спрямованих на встановлення залежностей фізико-хімічних, експлуатаційних та електромагнітних властивостей склокристалічних покриттів від їх складу та умов термообробки, а також визначення оптимальних складів мас, що забезпечують отримання личкувальних плиток із заданими фізико-технічними та естетичними показниками.

Оптимальна кількість компонентів у складі склакомпозиції визначалась з використанням планів Шеффе. Обрана для дослідження область складів була

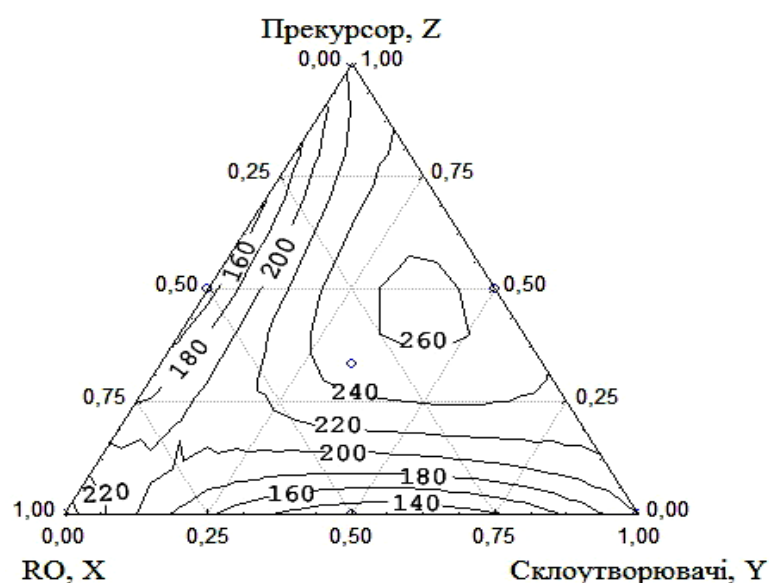
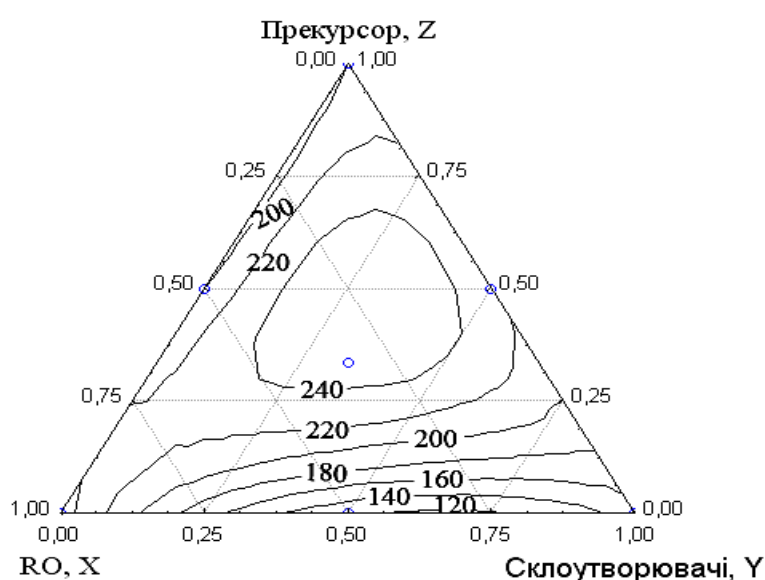


Рис. 7. Діаграма термостійкості кобальтвмісних та нікельвмісних покриттів, °С

обмежена наступними концентраціями складових трикомпонентної суміші, мас. %: боросилікатна композиція, що виконує роль склоутворювача – 50 ÷ 60; сума CaO і MgO як модифікаторів скловидної фази та активаторів кристалізації – 5 ÷ 15; прекурсор, що забезпечує синтез фериту – 30 ÷ 40.

За результатами рентгенофазового аналізу встановлено, що основними кристалічними фазами покриттів кобальтової та нікелевої серій є відповідні ферити; супутньою фазою є  $\beta$ -кристобаліт, як продукт девітрифікації вихідної фрити.

В результаті досліджень фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей феритвмісних склокристалічних покриттів (рис. 7, 8) була визначена область складів (прекурсор – 32 ÷ 36 мас. %, боросилікатна композиція – 53 ÷ 58 мас. %, RO – 7 ÷ 10 мас. %), яка дозволяє отримати керамі-

чні личкувальні вироби з показниками термостійкості  $240 \div 250$  °С, мікротвердості  $4000 \div 5000$  МПа, кислотостійкості  $96 \div 99$  % та лугостійкості  $99 \div 99,5$  %.

На підставі аналізу графічних залежностей встановлено, що покриття кобальтової серії мають комплекс найвищих експлуатаційних властивостей, що обумовлено більшою повнотою синтезу  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

При цьому область складів, в якій можуть бути отримані кобальтвмісні покриття з максимальними показниками означених властивостей, є ширшою, ніж для нікельвмісних покриттів, що свідчить про їх більшу технологічність.

Для подальшого вивчення захисних властивостей покриттів як оптимальні було обрано два склади, які є центральними точками факторного простору та знаходяться в області максимальних показників властивостей.

**В п'ятому розділі** представлені результати ек-

периментальних досліджень екрануючої здатності розроблених композиційних матеріалів, проведених в лабораторних умовах на кафедрі теоретичної радіофізики ХНУ ім. В.Н. Каразіна, що підтвердили можливість використання розроблених керамічних композицій як матеріалів, що за існуючою класифікацією мають достатній рівень захисту від дії електромагнітного випромінювання.

З наведених у табл. 2 даних можна зробити висновок, що композиційний керамічний матеріал на основі графітовмісної маси та кобальтвмісного покриття має найвищий рівень захисних властивостей (середнє значення коефіцієнту екранування в діапазоні частот  $26 \div 36$  ГГц складає 21,55 дБ).

Отриманий результат свідчить про те, що розроблений личкувальний композиційний матеріал має рівень захисних властивостей, який відповідає сучасним вимогам до захисних матеріалів на теренах країн СНД. В цьому ж розділі надано практичні рекомендації щодо використання результатів розробок.

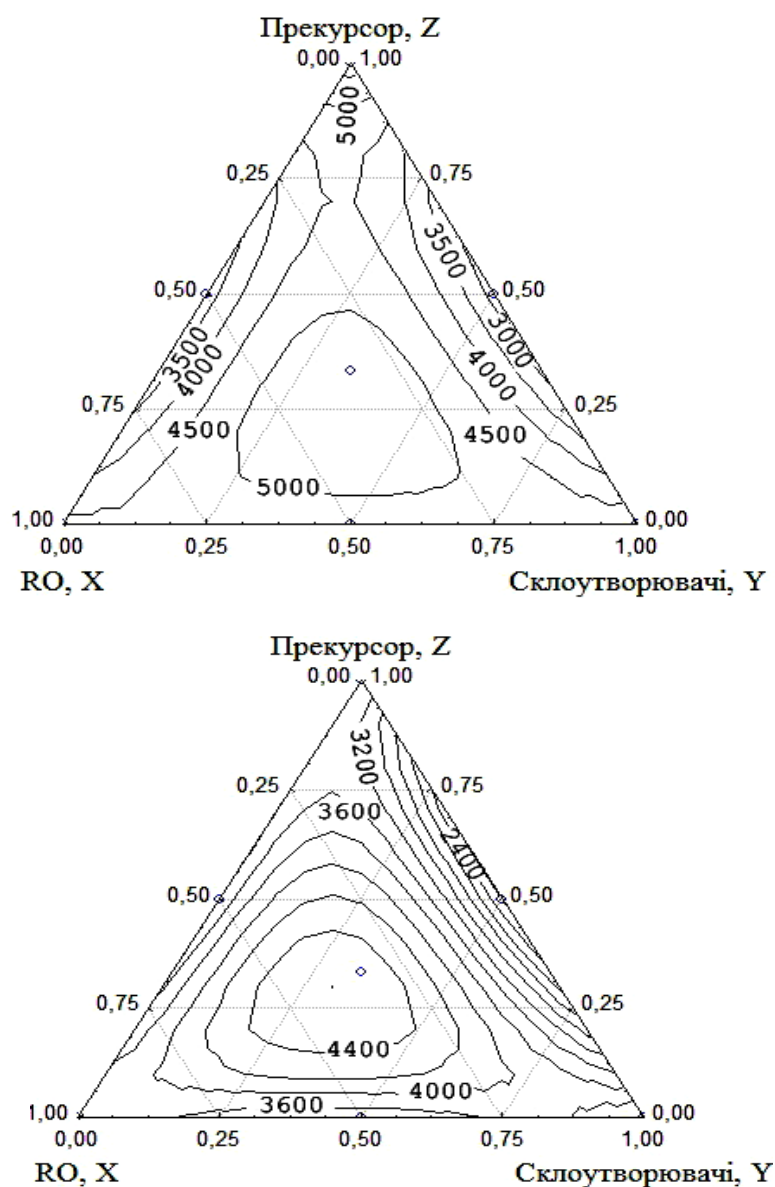


Рис. 8. Діаграма мікротвердості кобальтвмісних та нікельвмісних покриттів, МПа



Коефіцієнт екранування різними зразками кераміки

№ з/п	Шифр зразку	Значення коефіцієнту екранування при частоті випромінювання, дБ					
		26 ГГц	28 ГГц	30 ГГц	32 ГГц	34 ГГц	36 ГГц
1	Маса Завод + полива Завод	0,9	0,4	0,9	1,6	1,7	0,9
2	Маса Завод	1,5	1,4	1,5	1,7	1,7	1,5
3	Маса Завод + полива CF	1,5	0,6	1,2	2,0	1,9	1,5
4	Маса Завод + полива NF	0,8	0,6	1,5	2,2	1,7	0,8
5	Маса Експ 1 + полива CF	18,5	21,5	21,8	24,5	25,2	25,6
6	Маса Експ 1 + полива NF	–	12,0	13,0	15,2	17,8	18,7
7	Маса Експ 1	18,5	21,5	21,8	24,5	25,2	25,6
8	Маса Експ 2	8,6	9,5	9,3	9,3	9,5	8,6

З метою підвищення естетико-споживчих характеристик отриманих захисних виробів розроблено також склади двошарових покриттів, один шар виконує захисну функцію, а інший є декоративним, та обґрунтовано умови їх термообробки стосовно технології виготовлення личкувальної керамічної плитки.

За допомогою методів РФА та електронної мікроскопії доведено позитивний вплив додаткового технологічного переділу на структурний стан і функціональні якості захисного покриттів.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу з розробки основ технології склокристалічних покриттів по кераміці спеціального призначення з ефективною захисною дією від електромагнітного випромінювання.

1. З використанням фізико-хімічних і термодинамічних розрахунків проведено триангуляцію систем  $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  з урахуванням магнітного стану фаз, які є основою для одержання феритвмісних склокристалічних покриттів, встановлено положення полів первинної кристалізації фаз та температури евтектик (1523 К та 1535 К).

У побудованих діаграмах обрано склади, які мають найнижчу температуру утворення, оптимальне співвідношення фазоутворюючих оксидів та виконують роль прекурсорів при вторинній термообробці композицій.

2. Встановлено основні технологічні параметри режиму випалу (максимальна температура – 1030 °С, тривалість циклу випалу – 45 хвилин), що забезпечують отримання якісних феритвмісних склокристалічних покриттів по кераміці спеціального призначення.

Досліджено вплив різних окисно-відновних умов термообробки на фазовий склад склокристалічних феритвмісних покриттів та їх властивості; визначено, що максимальні показники мікротвердості та найбільшу кількість ферошпінелевої фази мають покриття, випалені в окислювальному середовищі.

За результатами рентгенофазового аналізу та петрографічних досліджень встановлено, що покриття мають дрібнокристалічну структуру. Основною кристалічною фазою є твердий розчин феритів кобальту і нікелю в склофазі.

3. Досліджено фізико-хімічні та експлуатаційні властивості покриттів обох серій (кобальтової і нікелевої), які змінюються в межах: ТКЛР – від  $7,4 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> до  $8,7 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, термічна стійкість – від 125 до 250 °С, мікротвердість – від 2180 до 5230 МПа, кислотостійкість – від 81 до 99 %, лугостійкість – від 95 до 99,9 %.

Досліджено електричні та магнітні властивості покриттів оптимальних складів, зокрема їх питомий об'ємний опір, який знаходиться на рівні  $(1,5 - 3,4) \cdot 10^4$  Ом·м, та відносна магнітна проникність – 5,19 – 7,28 одиниць.

Визначено, що покриття за рахунок присутності в них ферімагнітних фаз  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  і  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  характеризуються стабільністю магнітних властивостей в широкому інтервалі значень напруженості магнітного поля.

4. Отримано рівняння регресії, які адекватно відтворюють характер залежностей експлуатаційних властивостей покриттів від їх хімічного складу.

Визначено область оптимальних складів склокристалічних феритвмісних покриттів. Встановлено, що кобальтвмісні покриття мають більш високий рівень експлуатаційних властивостей (термостійкість на рівні 240 °С, мікротвердість – 5000 МПа, кислотостійкість – 98 %, лугостійкість – 99,5 %) за рахунок більшої повноти синтезу  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Для нікельвмісних покриттів область складів, в якій можна отримати матеріали з аналогічними показниками властивостей, є значно вужчою, ніж для кобальтвмісних.

5. Визначено, що під час випалу у покриттях формується дрібнокристалічна та кристалітна структура (з розміром зерен 2 – 4 мкм), яка представлена шпінелеподібною феритовою фазою (у кількості 12 – 15 %), що виявляє магнітні властивості. Крім того, в зразках нікельвмісного покриття встановлено формування додаткової шпінелеподібної фази із невисоким коефіцієнтом відбиття (магнетит).

6. Експериментально встановлено, що запропоновані личкувальні керамічні вироби із склокристалічними феритвмісними покриттями знижують дію електромагнітного випромінювання у діапазоні частот 26 ГГц – 36 ГГц на 18,5 – 25,6 дБ, та за існуючою класифікацією відносяться до матеріалів, здатних на достатньому рівні захищати від дії електромагнітного випромінювання.

З метою підвищення естетико-споживчих характеристик отриманих захисних виробів розроблено склади двошарових покриттів та обґрунтовано умови їх термообробки стосовно технології виготовлення личкувальної кераміки.

Проведені натурні випробування спеціальної кераміки із склокристалічними феритвмісними покриттями у ТОВ «Терра-АВТ» для захисту персоналу від дії електромагнітного випромінювання підтвердили зниження напруженості електромагнітного поля в частотному діапазоні від 80 МГц до 1000 МГц в середньому майже в 10 разів.

7. Результати досліджень, приведених в дисертаційній роботі, впрова-

джені в навчальний процес процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ» при підготовці бакалаврів, спеціалістів і магістрів за спеціальністю 091606 «Хімічна технологія тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів».

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Романова О.О. Розробка та дослідження електрофізичних властивостей склокерамічних покриттів спеціального призначення / Лисачук Г.В., Трусова Ю.Д., Романова О.О., Кривобок Р.В., Цовма В.В., Альферович І.О. // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного”. – Харків: «Каравела», 2007. – № 107. – С. 184 – 189.

Здобувачем досліджено електрофізичні властивості феромагнітних покриттів по кераміці.

2. Романова О.А. Программа расчета вязкости, поверхностного натяжения и ТКЛР для многокомпонентных стекол / Лисачук Г.В., Романова О.А., Романов Р.В., Трусова Ю.Д. // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2008. – № 33. – С. 137 – 142.

Здобувачем складений алгоритм розрахунків ТКЛР, в'язкості та поверхневого натягу розплавів.

3. Романова О.О. Матеріали для захисту від електромагнітного випромінювання радіочастотного діапазону / Лисачук Г.В., Кривобок Р.В., Романова О.О. // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. Науково-технічний збірник. – Київ: Товариство «Знання» України. – 2008. – Вип. 30. – С. 71 – 81.

Здобувачем визначено технологічні параметри отримання та електромагнітні властивості склокристалічних покриттів по кераміці

4. Романова О.А. Кинетика фазообразования в стеклокристаллических покрытиях / Лисачук Г.В., Романова О.А., Трусова Ю.Д. // Керамика: наука и жизнь. – К.: «Новий друк», 2009. – № 1 (3). – С. 4 – 7.

Здобувачем досліджено умови фазоутворення у склокристалічних покриттях у різних середовищах випалу.

5. Романова О.О. Триангуляція систем  $Fe_2O_3 - Al_2O_3 - CoO$  та  $Fe_2O_3 - Al_2O_3 - NiO$  з урахуванням зміни магнітного стану фаз / Лисачук Г.В., Романова О.О., Пітак О.Я., Трусова Ю.Д. // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків: Технологический центр. – 2009. – № 6/5 (42). – С. 7 – 10.

Здобувачем проведено триангуляцію феритвмісних трикомпонентних систем, визначено склади та температури евтектик.

6. Романова О.О. Розробка багатошарових покриттів для кераміки із захисними властивостями / Романова О.О. // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків: Технологический центр. – 2010. – № 2/1 (44). – С. 60 – 63.

Здобувачем розроблені склади та визначено фізико-механічні властивості багатошарових склокристалічних покриттів по кераміці.

7. Пат. 25888 Україна, МПК С 04 В 41/86. Композиційне феромагнітне покриття / Романова О.О., Лисачук Г.В., Білостоцька Л.О., Трусова Ю.Д., Павло-

ва Л.В., Мостовий С.П., Козачок К.О.; заявник та власник патенту НТУ «ХПІ». – № 200704144; заявл. 16.04.07; опубл. 27.08.07, Бюл. № 13. – 4 с.

Здобувачем запропоновано склади склокерамічних покриттів та досліджено їх електромагнітні властивості.

8. Пат. 27297 Україна, МПК С 04 В 33/00. Електропровідна керамічна маса / Романова О.О., Лісачук Г.В., Білостоцька Л.О., Трусова Ю.Д., Павлова Л.В., Лісачук Л.М.; заявник та власник патенту НТУ «ХПІ». – № 200706580; заявл. 12.06.07; опубл. 25.10.07, Бюл. № 17. – 4 с.

Здобувачем проведені дослідження фізико-механічних властивостей композиційної кераміки

9. Пат. № 35855 Україна, МПК С 03 С 8/00. Полива / Романова О.О., Лісачук Г.В., Трусова Ю.Д., Павлова Л.В.; заявник та власник патенту НТУ «ХПІ». – № 200804825; заявл. 14.04.08; опубл. 10.10.08, Бюл. № 19. – 4 с.

Здобувачем досліджені фізико-механічні властивості покриття.

10. Пат. № 37004 Україна, МПК С 03 С 3/00. Феромагнітне склокристалічне покриття / Романова О.О., Лісачук Г.В., Трусова Ю.Д., Білостоцька Л.О., Павлова Л.В., Щукіна Л.П.; заявник та власник патенту НТУ «ХПІ». – № 200808155; заявл. 17.06.08; опубл. 10.11.08, Бюл. № 21. – 4 с.

Здобувачем розроблені склади та визначено фізико-механічні та електромагнітні властивості склокристалічних покриттів

11. Романова О.А. Разработка стеклокристаллических покрытий, поглощающих ЭМИ / Г.В. Лисачук, Ю.Д. Трусова, О.А. Романова, Л.А. Белостоцкая, Р.В. Кривобок, И.А. Альферович // Сборник тез. докл. Международной научно-технологической конференции “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”, (Харьков, 25-26 апреля 2007 г.). – Харьков: Каравелла, 2007. – С. 63.

Здобувачем запропоновані склади склокристалічних покриттів, що поглинають ЕМВ, та досліджено їх властивості.

12. Романова О.А. Синтез стеклокристаллических покрытий специального назначения / О.А. Романова // Збірка тез доповідей II Всеукраїнської науково-практичної конференції з хімії та хімічної технології студентів, аспірантів та молодих вчених (Київ, 26-28 квітня 2007 р.). – К.: НТУУ «КПІ», 2007. – С. 83.

Здобувачеві належить обґрунтування можливості синтезу феритів металів змінної валентності безпосередньо в скломатриці.

13. Романова О.А. Исследование субсолидусного строения системы  $Fe_2O_3 - Al_2O_3 - NiO$  / Г.В. Лисачук, Ю.Д. Трусова, О.А. Романова, Л.А. Белостоцкая, К.А. Козачек, В.В. Стариков // Тези доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», (Дніпропетровськ, 22-24 травня 2007р.). – Дніпропетровськ: ДНВЗ УДХТУ, 2007. – С. 173.

Здобувачем досліджено субсолидусну будову та побудовано діаграму стану системи  $Fe_2O_3 - Al_2O_3 - NiO$ .

14. Романова О.О. Дослідження субсолидусної будови системи оксидів  $Fe_2O_3 - Al_2O_3 - CoO$  / Г.В. Лісачук, Ю.Д. Трусова, О.О. Романова, Р.В. Кривобок, В.В. Стариков, К. П. Вернигора // Збірник наукових праць Одинадцятої наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2007 р.” (Львів, 30 травня – 1 червня

2007 р.). – Львів: Вид. центр Львівського національного університету ім. І. Франка, 2007. – С. Т10.

Здобувачем досліджено та побудовано діаграму стану системи  $Fe_2O_3 - Al_2O_3 - CoO$ .

15. Романова О.А. Получение функциональных покрытий по керамике, защищающих от действия ЭМИ / Г.В. Лисачук, Л.П. Щукина, О.А. Романова, В.В. Цовма, И.А. Альферович // Сб. докл. Междунар. науч.- практ. конф. “Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии”. (Белгород, 18-19 сентября 2007 г.). – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2007. – Ч. 2 – С. 161 – 163.

Здобувачем розроблені оптимальні режими термообробки покриттів по кераміці, що поглинають ЕМВ.

16. Романова О.О. Термодинамічні дослідження реакцій феритоутворення при отриманні спеціальних покриттів по кераміці / В.В. Цовма, О.О. Романова, Л.П. Щукіна, Г.В. Лісачук // Збірка тез доповідей II Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення» (Донецьк, 18-20 березня 2008 р.). – Донецьк: ДонНУ, 2008. – С. 111.

Здобувачем досліджено термодинамічні умови утворення феритів металів змінної валентності у спеціальних покриттях по кераміці.

17. Романова О.А. Разработка технологических параметров термообработки ферритсодержащих покрытий по керамике / Г.В. Лисачук, Л.П. Щукина, О.А. Романова, В.В. Цовма // Сборник тез. докл. Междунар. научно-технической конф. «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», (Харьков, 23-24 апр. 2008 г.). – Харьков: Каравелла, 2008. – С. 52 – 54.

Здобувачем на основі диференційно-термічного аналізу шихт відпрацьовано режими випалу склокристалічних феритвмісних покриттів.

18. Романова О.А. Исследование условий фазообразования в ферритсодержащих стеклокристаллических покрытиях / Г.В. Лисачук, О.А. Романова, Ю.Д. Трусова // Збірка тез доповідей III Всеукраїнської студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 23-25 квітня 2008 р.). – К.: НТУУ КПІ, 2008. – С. 184.

Здобувачем досліджено вплив середовища випалу на процеси фазоутворення у покриттях, що містять феритову фазу.

19. Романова О.А. Влияние содержания ферритов на свойства стеклокристаллических покрытий / О.А. Романова, В.В. Цовма, Ю.Д. Трусова, Г.В. Лисачук // Збірка тез доповідей III Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення» (Донецьк, 17-19 березня 2009 р.). – Донецьк: ДонНУ, 2009. – С. 143.

Здобувачем розроблено склади покриттів та визначено їх експлуатаційні властивості.

20. Романова О.О. Триангуляція системи  $Fe_2O_3 - Al_2O_3 - CoO$  з урахуванням зміни магнітного стану фаз / Г.В. Лісачук, О.О. Романова, О.Я. Пітак, Ю.Д. Трусова // Сборник тез. докл. I Междунар. Конф. Студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» (Харьков, 23-24 марта 2009 г.). – Х.: НТУ «ХПИ», 2009. – С. 22.

Здобувачем проведено розбиття на елементарні трикутники та визначено склади та температури евтектик.

21. Романова О.О. Особливості теоретичних розрахунків в оксидній системі  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$  / О.О. Романова, В.В. Цовма, Г.В. Лисачук, Л.П. Щукіна // Збірка тез доповідей Всеукраїнської конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразинські читання – 2009», (Харків, 21-22 квітня 2009 р.). – Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2009. – С. 49 – 50.

Здобувачем проведено тріангуляцію системи оксидів  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$  та визначено параметри евтектик.

22. Романова О.А. Способ получения стеклокристаллических покрытий по керамике с магнитными свойствами / Г.В. Лисачук, Л.П. Щукина, О.А. Романова, Л.А. Белостоцкая, В.В. Цовма // Збірка тез доповідей IV Міжнар. Наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології» (Дніпропетровськ, 22-24 квітня 2009 р.). – Дніпропетровськ: ДНВЗ УДХТУ, 2009. – С. 216.

Здобувачем розроблено склади феритвмісних склокристалічних покриттів та визначено їх експлуатаційні та електромагнітні характеристики.

23. Романова О.А. О строении системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$  / О.Я. Питак, Г.В. Лисачук, Я.Н. Питак, О.А. Романова // Сборник тез. докл. Международной научно-технической конференции «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», (Харьков, 28-29 апреля 2009 г.). – Харьков: Каравелла, 2009. – С. 38 – 39.

Здобувачем визначено параметри евтектик з урахуванням магнітного стану фаз системи.

24. Цовма В.В., Романова О.О., Щукіна Л.П., Білостоцька Л.О. Синтез склокристалічних покриттів по кераміці з електромагнітними властивостями // Збірник наукових праць Дванадцятої наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2009 р.” (Львів, 1-4 червня 2009 р.). – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені І. Франка, 2009. – С. Т1.

Здобувачем досліджено фізико-механічні властивості склокристалічних покриттів по кераміці.

## АНОТАЦІЇ

**Романова О.О. Склокристалічні феритвмісні покриття по кераміці спеціального призначення. Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2011 р.

Дисертацію присвячено розробці складів та основних технологічних параметрів отримання склокристалічних покриттів по кераміці спеціального призначення з ефективною захисною дією від електромагнітного випромінювання.

Проведена тріангуляція систем  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  та  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$  з урахуванням зміни магнітного стану фаз, визначено склад та температуру евтектик. Термодинамічно обґрунтована та експериментально підтверджена можливість формування прекурсорів феритового складу безпосередньо із скломат-



риці при синтезі склокристалічних покриттів по кераміці спеціального призначення. Отримано математичні моделі залежностей основних експлуатаційних властивостей склокристалічних покриттів від співвідношення прекурсору до скломатриці.

Досліджено захисні властивості від дії електромагнітного випромінювання в діапазоні частот 26 ГГц – 36 ГГц композиційної кераміки на основі графітовмісної маси та феритвмісної поливи. Встановлено, що розроблений керамічний матеріал дозволяє знизити дію ЕМВ у середньому на 21,5 дБ.

*Ключові слова:* склокристалічне покриття по кераміці, скерована кристалізація, швидкісний режим випалу, кераміка спеціального призначення.

### **Романова О.А. Стеклокристаллические ферритсодержащие покрытия по керамике специального назначения. Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2011 г.

Диссертация посвящена разработке составов и основных технологических параметров получения стеклокристаллических покрытий по керамике специального назначения с эффективным защитным действием от электромагнитного излучения.

Проведена триангуляция систем  $Fe_2O_3 - Al_2O_3 - CoO$  и  $Fe_2O_3 - Al_2O_3 - NiO$  с учетом изменения магнитного состояния фаз, установлено расположение полей первичной кристаллизации фаз и температура эвтектик (1523 К и 1535 К). Термодинамически обоснована и экспериментально доказана возможность формирования прекурсоров ферритового состава непосредственно из скломатрицы при синтезе стеклокристаллических покрытий по керамике специального назначения.

Установлены основные технологические параметры синтеза ферритсодержащих стеклокристаллических покрытий путем предварительной термообработки шихты (800 °С) и дальнейшего ее плавления ((1250 – 1300) °С). Рекомендован скоростной обжиг изделий с покрытиями с максимальной температурой 1030°С и общей продолжительностью 45 минут. Исследовано влияние различных окислительно-восстановительных условий термообработки на фазовый состав ферритсодержащих стеклокристаллических покрытий и их механические свойства, установлено, что наилучшие показатели микротвердости и наибольшее количество ферришпинелевой фазы имеют покрытия, обожженные в окислительной среде.

Определено, что во время обжига в покрытиях формируется мелкокристаллическая и кристаллитная структура (с размером зерен 2 – 4 мкм), представленная шпинелевидной ферритовой фазой (в количестве 12 –15 %), которая обнаруживает магнитные свойства.

Получены уравнения регрессии, которые адекватно описывают зависимость основных эксплуатационных свойств стеклокристаллических покрытий от соотношения прекурсора к стекломатрице.

Исследованы защитные свойства от действия электромагнитного излучения в диапазоне частот 26 ГГц – 36 ГГц композиционной керамики на основе графитсодержащей массы и ферритсодержащей глазури. Установлено, что разработанный керамический материал позволяет снизить действие ЭМВ в среднем на 21,5 дБ. Проведенные натурные испытания специальной керамики со стеклокристаллическими ферритсодержащими покрытиями в ООО «Терра-АВТ» (г. Харьков) для защиты персонала от действия электромагнитного излучения подтвердили снижение напряженности электромагнитного поля в частотном диапазоне 80 – 1000 МГц в среднем в 10 раз.

*Ключевые слова:* стеклокристаллическое покрытие по керамике, направленная кристаллизация, скоростной режим обжига, керамика специального назначения

**Romanova O. O. Glass-Ceramic Ferrite-contain Coatings on the ceramic of the special setting. Typescript.**

The thesis for the academic degree of the Candidate of Technical Sciences in Speciality 05.17.11 - the Technology of Refractory Non-Metallic Materials. - National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute", Kharkiv, 2011.

This thesis deals with the development of mixture compositions and basic technological parameters receipts of glass-ceramic coatings on the ceramic of the special setting with an effective protective action from an electromagnetic radiation.

Carried out a triangulation system  $Fe_2O_3 - Al_2O_3 - CoO$  and  $Fe_2O_3 - Al_2O_3 - NiO$  to changing the magnetic state of the phases, to determine the composition and temperature of the eutectic. Thermodynamics grounded and possibility of forming of precursor of ferrite composition is experimentally well-proven directly from glassmatrix in synthesis of glass-ceramic coatings on the ceramics of special setting. The mathematical models of dependences of basic exploitation properties of glass-ceramic coatings from correlation of precursor to glassmatrix are got.

Investigated the protective properties against electromagnetic radiation in the frequency range 26 GHz – 36 GHz composite ceramics based on graphite-containing mass and ferrite-containing glaze. The designed ceramic material reduces the effect of EMR on average 21.5 dB.

*Keywords:* glass-ceramic coating on ceramics, directed crystallization, high-speed mode burning, special purpose ceramics.

*AA Paul -*

Відповідальний за випуск  
д.т.н., проф. кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей  
НТУ “ХПІ” Пітак Я. М.

Підписано до друку 10.01.2011 р. Формат 60x84/16.  
Папір офсетн. Друк – різнографічний. Умовн. друк. арк. 0,9  
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Замовлення № 058397

---

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.  
Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001 р.  
61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16

---