**Лісачук Георгій Вікторович. Склокристалічні поліфункціональні покриття по кераміці з регульованими властивостями: дисертація д-ра техн. наук: 05.17.11 / Національний технічний ун-т "Харківський політехнічний ін-т". - Х., 2003.**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Лісачук Г.В. Склокристалічні поліфункціональні покриття по кераміці з регульованими властивостями. – Рукопис.**  Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціаль-ністю 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 R2O-RO-R2O3-RO2, де R2O – Li2O, Na2O, K2O; RO – CaO, MgO, ZnO, SrO, BaO; R2O3 – Al2O3, B2O3; RO2 – SiO2, TiO2, ZrO2розроблені 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 ме-тодик 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 лікваційно-ситальних низькотемпературних покриттів. | |
| |  | | --- | | 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 обгрунтовано закономірності формування поліфункціональних покриттів, отриманих за ситальною та композиційною технологіями в умовах швидкісних режимів синтезу.  2. Отримано нові дані, які доповнюють відомості про будову багатоком-понентних систем оксидів, а саме:  досліджено субсолідусну будову областей систем оксидів CaO-Al2O3-B2O3-SiO2 та CaO-MgO-B2O3-SiO2 , які примикають до ребра B2O3-SiO2 та до вершини тетраедра СаО; побудовані поверхні ліквідусу у подвійних та потрійних перетинах означених областей;  виконано повну тетраедрацію системи CaO-ZnO-Al2O3-SiO2 та побудовано топологічний граф взаємозв’язку елементарних тетраедрів системи, надано повну характеристику фаз системи;  виконано триангуляцію систем ZnO-Al2O3-TiO2, ZnO-CaO-TiO2,ZnO-MgO-TiO2, 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 бага-токомпонентних складів склокристалічних покриттів із заданими кристалічними фазами, яка полягає в прогнозі якісного та кількісного складу продуктів фазоутво-рення в шихті при її нагріванні до заданих температур. Розроблено алгоритм роз-рахунку кінцевого складу продукційної суміші при різних температурах взаємо-дій. На відміну від традиційного термодинамічного методу (розрахунків енергії Гіббса) запропонована методика дозволяє охопити всю сукупність паралельно-послідов-них реакцій, які протікають у шихтовій суміші, та з достатнім ступенем ймовір-ності надати прогнозну якісну та кількісну характеристики фаз, які кристалізуються.  5. Розроблено нові принципи визначення областей складів багатокомпо-нентних 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 ліквації та криста-лізації тощо) за власними розрахунковими критеріями (Кс, Км, Ккр). Експериментальна перевірка знайдених таким шляхом складів стекол в системі Na2O-K2O-CaO-MgO-Al2O3-B2O3-SiO2 показала достовірність запропонованого методу, що підтверджується відтворенням теоретичних положень в експеримен-тальних результатах.  6. На підставі запропонованої методології розробки складів покриттів про-ведені дослідження та розрахунки в системі CaO-MgO-B2O3-SiO2, 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 оС отримано склокристалічні покриття з високою хімічною стійкістю ( > 99,0 %).  7. У малоборній області системи CaO-MgO-ZnO-ВаO-Al2O3-B2O3-SiO2 отри-мано покриття з високим ступенем знепрозореності. Підвищені показники білиз-ни покриттів ( > 70 %) забезпечувалися за рахунок використання принципу організованої мікрогетерогенності з наступним формуванням лікваційно-ситальної структури. Визначено величину оптимального співвідношення B2O3/ВаO, яка знаходиться в межах від 0,5 до 2,0, що сприяє максимальній кристалізації заданих фаз: цельзіану, ганіту і діопсиду (температура синтезу 850-880 оС).  8. В системі Li2O-CaO-MgO-ZnO-Al2O3-B2O3-SiO2 методом спрямованої кристалізації комплексу фаз (b-сподумену, діопсиду і ганіту) отримано склокристалічні покриття з високою термічною стійкістю (400 оС). 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 оС). 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 CaO-MgO-ZnO-Al2O3-B2O3-SiO2-TiO2 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 оС отримано склокристалічні покриття з термостійкістю 350 - 450 оС, мікротвердістю 6100 - 6800 МПа, кислотостійкістю 99,97-99,98 %, лугостійкістю 98,0- 99,0 %, білизною 65-70 %, ТКЛР (3,74,33) 10-6 К-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 RO-R2O3-SiO2, де RO = CaO, MgO, ZnO та R2O3= Al2O3, Fe2O3, Cr2O3 методом спрямованої кристалізації ганіту отримано нефритовані білі та кольорові склокристалічні покриття з температурою формування 1220-1280 оС. Виявлено співвідношення фазоутворюючих оксидів, які забезпечують високі показники білизни (82 %), мікротвердості (6500-7500 МПа), термічної стійкості (більш ніж 8 теплозмін), 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 оС та високо-температурні – моно- і полікристалічні з температурою формування 1050-1280 оС. 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. | |