

PACS numbers: 68.37.Hk, 73.40.Rw, 73.61.Ng, 77.84.-s, 81.15.Cd, 81.15.Gh, 84.60.Rb

Аналіза конкурентоспроможних метод підвищення експлуатаційних властивостей функціональних шарів пласких нагрівальних елементів

З. А. Дурягіна^{*,†}, Т. М. Ковбасюк^{*}, С. А. Беспалов[‡]

^{*}*Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Степана Бандери, 12,
79013 Львів, Україна*

[†]*The John Paul II Catholic University of Lublin,
Al. Racławickie, 14,
20-950 Lublin, Poland*

[‡]*Президія НАН України,
вул. Володимирська, 54,
01601, МСП, Київ, Україна*

За умов збільшення дефіциту природних енергоносіїв використання електричного струму в якості джерела теплової енергії набуває все більшої актуальності. Однією із нагальних проблем є розробка екологічно чистого, низькоінерційного електричного обігрівача для обігріву житлових приміщень, рухомого залізничного та міського транспорту. Наразі технологія виготовлення пласких нагрівальних елементів є низькопродуктивною, дороговартісною та енергоємною. Вона ґрунтується на методі багаторазового трафаретного друку з наступним складним термічним обробленням функціональних шарів. Причому діелектричні та резистивні паст, які застосовуються в даній технології, містять дорогоцінні метали. У статті проаналізовано альтернативні технології виготовлення пласких нагрівальних елементів методами інженерії поверхні. Перша ґрунтується на використанні йонно-плазмового (магнетронного) розпорощення катоди, склад якої відповідає складу функціонального діелектричного або резистивного покриттів на підложжях із неіржавійної сталі, а друга — на розробці технології виготовлення функціональних шарів пласких нагрівальних елементів із діелектричних або резистивних паст на основі ситалоцементів із мінімальним вмістом дорогоцінних металів або без них.

Applying of electric current as a source of thermal energy in the conditions of increasing scarcity of natural energy resources is becoming more important. The development of environmentally friendly electric heaters with low inertia for heating of premises, trains and municipal electric transport vehicles

(cabins and carriages for trains, trams, trolleybuses) is one of energy conservation problem. Production technology of flat heaters is currently expensive and low productive. This technology is based on a multiple screen printing method followed by the complicated heat treatment. To produce dielectric and resistive pastes, precious metals are used. The article focuses on development of alternative production technologies of flat heating elements via the surface-engineering methods using ion-plasma (magnetron) sputtering of cathode with composition close to the composition of functional dielectric or resistive layer on stainless-steel substrates and the development of new dielectric and resistor pastes based on glass-ceramic sealants with a minimal content of precious metals or without them.

В условиях возрастающего дефицита природных энергоносителей применение электрического тока как источника тепловой энергии приобретает всё большую актуальность. Одной из проблем является разработка экологически чистого, низкоинерционного электрического обогревателя для обогрева помещений, подвижного железнодорожного и городского электротранспорта. Сейчас технология производства плоских нагревательных элементов дорогая, низкопроизводительная, энергоёмкая и основана на методе многократной трафаретной печати с последующей сложной термической обработкой функциональных слоёв. Применяемые при этом диэлектрические и резистивные пасты изготавливаются на основе драгоценных металлов. В статье проанализированы альтернативные технологии изготовления плоских нагревательных элементов методами инженерии поверхности. Первая основана на использовании ионно-плазменного (магнетронного) распыления катода, состав которого отвечает составу функционального диэлектрического или резистивного слоя на пластинах из нержавеющей стали, а вторая — на разработке новых диэлектрических и резистивных паст на основе ситаллоцементов с минимальным содержанием драгоценных металлов или без них.

Ключові слова: плоский нагрівальний елемент, інженерія поверхні, діелектричні покриття, резистивні покриття, йонно-плазмове напылення, склокристалічний матеріал.

Keywords: flat heating element, surface engineering, dielectric coatings, resistive coatings, ion-plasma sputtering, glass-ceramic material.

Ключевые слова: плоский нагревательный элемент, инженерия поверхности, диэлектрические покрытия, резистивные покрытия, ионно-плазменное напыление, стеклокристаллический материал.

(Отримано 29 вересня 2015 р.)

1. АНАЛІЗА ПРОБЛЕМИ ТА ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

На сучасному етапі існує тенденція заміни елементної бази нагрівальних приладів з протяжними функціональними елементами (трубчаті електронагрівальні прилади, нагрівальні стрижні, то-

що) на поверхнево розподілені пласкі нагрівальні елементи (ПНЕ). Основними конструктивними елементами ПНЕ є: підложжя, що виконано із тонколистового діелектричного матеріалу або металевого листа з електроізоляційним покриттям; резистивний електронагрівальний функціональний елемент, який виконано у вигляді тонкої суцільної або хвилястої плівки; захисна оболонка, яку виконано у вигляді тонкошарової газонепроникної ізоляції; контактні електроди, які через струмовідводи під'єднуються до мережі електричного струму (рис. 1).

Конструктивні особливості виконання резистивного елементу, що у вигляді суцільної тонкої плівки або нанесеної у вигляді певного візерунку рівномірно вкриває майже усю поверхню ПНЕ, дають можливість усувати недоліки нагрівачів з протяжними елементами. Зокрема, це стосується рівномірного розподілу резистивного шару, що забезпечує мінімальну різницю між температурою поверхні, що нагрівається, і температурою оточуючого середовища. Це виключає необхідність використання додаткових приладів для узгодження теплообміну з довкіллям і обумовлює відомі переваги ПНЕ. До них відносяться — універсальність, рівномірний розподіл теплового потоку на поверхні теплообміну, безінерційність, можливість саморегулювання теплової потужності, збільшення ККД, пожежо- й електробезпека, відсутність шкідливої дії нагрівального елемента на довкілля (висушування та йонізація повітря) тощо.

ПНЕ успішно використовують при виробництві електричних калориферів для рухомого складу «Укрзалізниці». В таких приладах використовують тришарові товсті ПНЕ. Функціональні шари таких нагрівачів традиційно [4] формуються шляхом пошарового нанесення на підложжя із неіржавійних сталей феритомартенситного або мартенситного класів скловмісних паст фірми

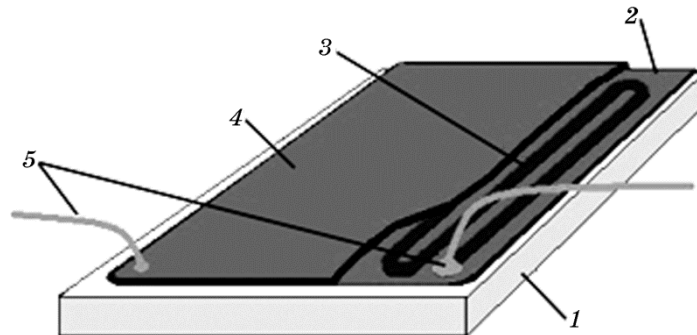


Рис. 1. Принципова схема плаского нагрівального елемента [3], де 1 — підложжя, 2 — діелектричний шар, 3 — резистивний елемент, 4 — захисна оболонка, 5 — контактні електроди зі струмовідводами.¹

Du Pont та їх спікання у конвеєрних печах. А далі методом трафаретного друку наноситься резистивна спіраль з струмовідводами. Проте вітчизняні виробники стикнулися з рядом технологічних проблем. З одного боку, при багаторазовому спіканні під кожним наступним шаром залишаються приховані порожнини, що стають причиною виникнення пробую ізоляційного шару або розтріскування резистивної доріжки та виходу з ладу готового виробу. З іншого боку, склоподібні пасти для виготовлення функціональних шарів ПНЕ закупаються у Німеччині. Окрім високої вартості, що пов'язана з використанням дорогоцінних металів при виробництві паст, існують проблеми з розмитненням, що перешкоджає вчасному одержанню необхідних матеріалів. Слід зазначити, що пасти аналогічного складу розроблені та використовуються в Україні, наприклад НДІ засобів аналітичної техніки та ТОВ «Квірін» (м. Київ) при виготовленні конфорок КЭ-0,12.

На підприємстві «Кредув» (м. Львів) конструктивно сполучають із радіатором, виготовленим з алюмомагнієвого стопу марки АМг2, та, залежно від конструкції калорифера, збирають блоками (рис. 2, вгорі). На даному етапі виникла проблема, що знижує експлуатаційну надійність ПНЕ та термін їх придатності. А саме, під час виготовлення нагрівача відбувається дефор-

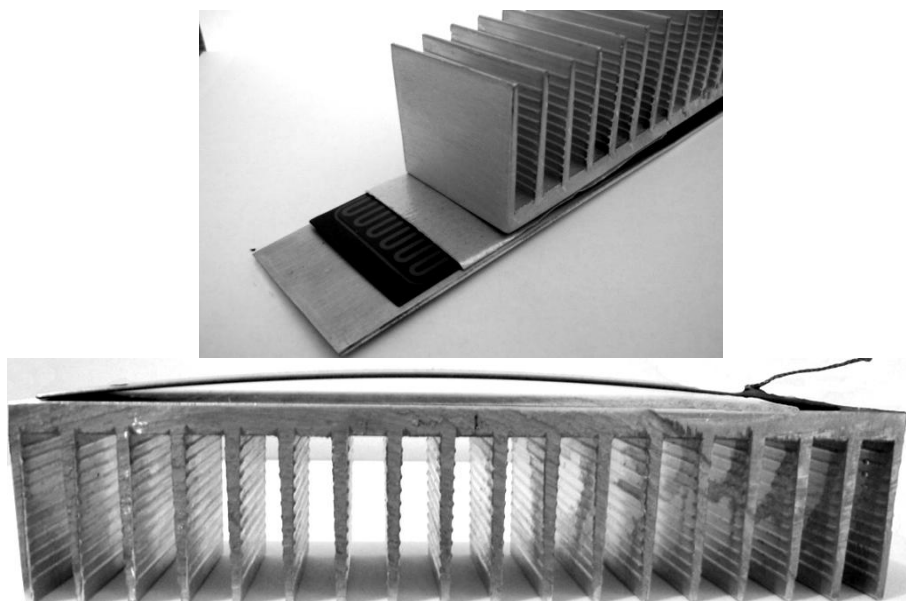


Рис. 2. Конструкція калорифера для рухомого транспорту «Укрзалізниці»: вгорі — схема кріплення нагрівального елемента до радіатора (розсіювача тепла); внизу — деформований ПНЕ на стадії монтажу (на підприємстві «Кредув» у Львові).²

мація виробу, його поверхня відстає від радіатора (розсіювача тепла), що зменшує ефективність теплопередачі (рис. 2, внизу). Деформування ПНЕ при механічному під'єднанні до підложжя спричинює виникнення в ізоляційному шарі тріщин і відшарувань. В результаті на підприємство надходять рекламації для заміни ПНЕ на встановлених приладах.

Досвід, одержаний нами при формуванні шарів різного функціонального призначення [5–7], показує, що технічні рішення з формування ПНЕ нового покоління можна здійснювати методами інженерії поверхні. Цьому передував етап вибору доступних, економічно виправданих матеріалів для створення функціональних шарів ПНЕ та розробки технологічних підходів щодо їх формування.

Як альтернатива створення нагрівальних елементів на основі склоподібних паст [8] нами обґрунтовано доцільність використання *метод інженерії поверхні*, зокрема: (1) *нанесення діелектричних та резистивних покриттів методами йонної імплантації та йонно-плазмового напорошення* [1]; (2) *розробка технології синтезування функціональних шарів на основі ситалоцементів з мінімальною кількістю дорогоцінних металів або без них* [9].

З метою збільшення ККД нагрівачів за рахунок підвищення теплопередачі в якості матеріалів підложжя досліджено ряд конструкційних матеріалів, що відрізнялися як за хемічним складом, так і за теплофізичними властивостями та станом поверхні. Зокрема, до їх переліку включено стопи на основі алюмінію, з огляду на можливість створення ПНЕ безпосередньо на алюмомагнієвому радіаторі (розсіювачі тепла). Отже, у якості підложжя для ПНЕ ми досліджували сталі 12Х18Н10Т, 40Х13, алюмінієві стопи АМг2, Д16 та мідь М4 [3].

2. НАНЕСЕННЯ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ПОКРИТТІВ МЕТОДОЮ ЙОННО-ПЛАЗМОВОГО НАПОРОШЕННЯ

Серед високоенергетичних технологій інженерії поверхні найперспективнішими для формування діелектричних та резистивних шарів на ПНЕ є метода йонно-плазмового напорошення [1–3]. Тому функціональні шари формували саме цією методою за допомогою багатофункціональної йонно-плазмової розрядної системи. Для створення діелектричного шару методою йонно-плазмового напорошення проаналізовано ряд матеріалів, які забезпечували б діелектричні властивості ПНЕ та відповідали технологічним, економічним та екологічним вимогам. Для нанесення було обрано оксиди та нітриди металів Mg, Ti, Al, які відповідали вищезгаданим діелектричним властивостям ПНЕ [3].

Підложжя розміщували у реакційній камері у підложжятрима-

чі на відстані 40–50 см від катода. Катоди виготовляли у вигляді стрижнів діаметром 40 мм з алюмінію А1 99,7 (для AlN і Al_2O_3), магнію Мг 98 (для MgO), титану ВТ1-00 (для TiO_2) та ніхрому Х20Н80-Н (для резистивного шару). Напорошення здійснювали за різними режимами у атмосфері кисню, азоту чи у вакуумі. Режими відрізнялися між собою тиском газу у реакційній камері, потенціалом підложжя, струмом і часом нанесення. Для збільшення адгезійної міцності шарів підложжя підігрівали за допомогою печі, розміщеної безпосередньо у реакційній камері йонно-плазмової системи. Плазмовий потік спрямовували від катодної області до підложжя. Кут розходження пучка становив біля 20 градусів. Це забезпечило оптимальну щільність йонів у потоці плазми. Після завантаження зразків у реакційну камеру гібридної йонно-плазмової системи її вакуумували. Потім протягом 30 хвилин геліконним джерелом у режимі «колона» проводили фінішне очищення підложжя в потоці плазми аргону за тиску 0,93 Па, потенціалі на підложжі $E = -100$ В і струмі на зразку 0,15 А. Під час очищення йони Аргону бомбардували підложжя, усуваючи з його поверхні залишки забруднень і домішок [10].

Йонно-плазмову розрядну систему розроблено для формування нанорозмірних елементів структури [11, 12] і завдяки низьким робочим температурам здатна наносити функціональні шари практично на будь-яке підложжя (з металу, пластмаси, кераміки тощо). Розрядна плазмова камера установки складається з трьох технологічних модулів (розрядна камера геліконового джерела, дрейфова камера, камера оброблення), що з'єднані між собою фланцями через вакуумні ущільнення. Схему розрядної плазмової камери наведено на рис. 3. Робочу камеру, в якій розташований столик з підложжям, приєднують безпосередньо до фланця вакуумної системи. Над робочою камерою розташовано дрейфову камеру з пристикованими вакуумно-дуговими прискорювачами. Дрейфову камеру з'єднано з розрядною камерою геліконового джерела. Зверху цю камеру закрито склом із кварцу, через яке під час розряду подається високочастотна (ВЧ) енергія за допомогою антени, приєднаної через узгоджувальний пристрій до ВЧ-генератора.

Магнетна котушка, що розташована в робочій камері, забезпечує супровід плазмового потоку із геліконового джерела до підложжя. Окрім того вона дає можливість здійснювати поворот потоку плазми із плазмово-дугового прискорювача в напрямку підложжя, що значно зменшує перенесення мікрокрапельної фракції, яка має місце при роботі з легкотопкими матеріалами ($T_{\text{пл}} < 2000$ К).

Для формування якісних ізоляційних і резистивних шарів необхідно постійно контролювати стан поверхні підложжя на всіх

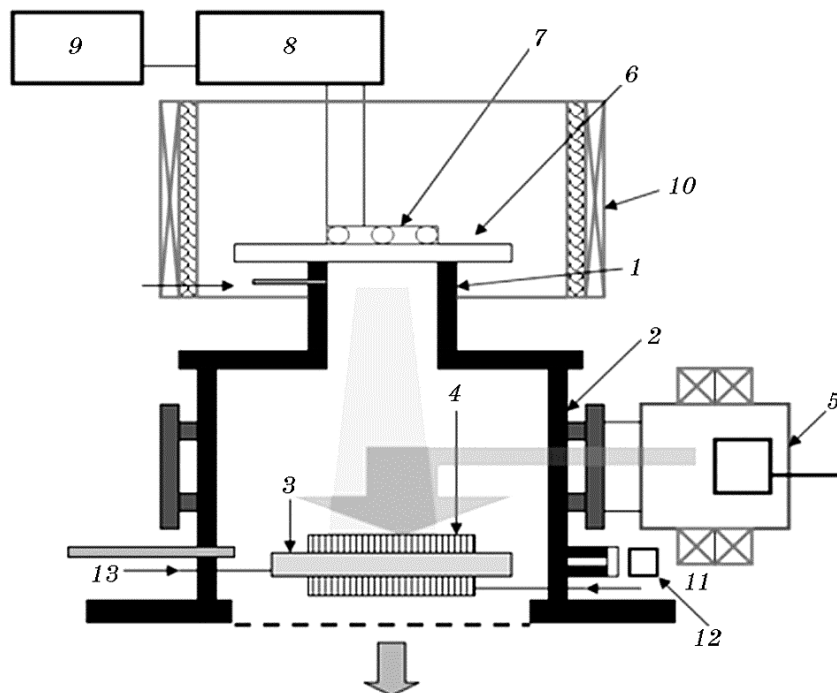


Рис. 3. Схема йонно-плазмової розрядної камери [11]: 1 — розрядна камера, 2 — дрейфова камера, 3 — столик, 4 — підложжя, 5 — плазмодуговий прискорювач, 6 — діелектричне вікно, 7 — антена; 8 — пристрій узгодження, 9 — ВЧ-генератор, 10 — постійний магнет або електромагнет, 11 — система обігріву, 12 — оптичний спектрометр, 13 — зонд зміщення, 14 — ввід для напускання газу.³

стадіях технологічного процесу. Тільки в цьому випадку можна забезпечити відтворення результатів, стабільність процесу та високий рівень якості ПНЕ. При застосуванні стандартних високовакуумних засобів відкачування повітря, поверхня підложжя завжди містить декілька адсорбованих моношарів з компонентами залишкової атмосфери. Геліконове джерело плазми і плазмодугові пришвидшувачі забезпечують на всіх стадіях технологічного процесу постійну дію на підложжя потоку йонів Аргону. При цьому густина й енергія йонного потоку достатня для ефективного усунення з поверхні підложжя адсорбованих легких компонентів залишкового середовища за механізмом селективного розпошення та не заважає основним технологічним операціям [12].

Йонно-плазмова система складається з високочастотного джерела плазми на базі геліконового розряду для реалізації процесу осадження хемічної пари (CVD) та плазмодугових пришвидшувачів. Високий ступінь йонізації потоку плазми, що формується



Рис. 4. Загальний вигляд розрядної камери йонно-плазмової установки [11].⁴

ся плазмово-дуговим прискорювачем, — понад 80%, — уможливорює контролювати товщину шарів під час їх нанесення за величиною інтегрально перенесеного на підложжя заряду. На рисунку 4 наведено загальний вигляд розрядної камери йонно-плазмової установки [11].⁴

Геліконові джерела плазми належать до безелектродних ВЧ індукційних джерел з магнетним полем, які здатні генерувати щільну ($n = 10^{11} - 10^{13} \text{ см}^{-3}$) низькотемпературну ($T_e = 2 - 10 \text{ eV}$) плазму в широкому діапазоні тисків робочого газу ($P = 0,5 - 100 \text{ мТорр}$) та магнетних полів ($B = 10 - 2000 \text{ Гс}$). Ці джерела мають розміри від декількох сантиметрів до декількох метрів, збуджуються простими антенами в широкому діапазоні частот ($f = 7 - 100 \text{ МГц}$) і ефективно генерують плазму при підведенні відносно низької питомої ВЧ-потужності ($P_{\text{rf}} \geq 50 - 100 \text{ мВт/см}^{-3}$) [13-15].

Загалом така метода не є ефективною при нанесенні діелектричних і резистивних шарів за умов масового виробництва ПНЕ, через високу вартість установки для магнетронного розпорощення, малих розмірів камери, що не уможливорює напорошувати велику кількість дослідних зразків одночасно, та відсутність якісного очищення робочої камери при заміні розпорощуваних катод (MgO , Al_2O_3 , ніхром тощо). Застосування такої методи обмежується також у зв'язку із тим, що діелектричні шари володіють

високою пористістю, що збільшує ймовірність електричного пробію покриття і виходу з ладу нагрівального приладу в цілому.

Функціональні діелектричні покриття на основі оксидів Mg, Ti, Al для ПНЕ одержані йонно-плазмовим напорошенням досліджували різними методами, а саме: (а) встановленням особливостей формування структури та фазового складу діелектричних шарів; (б) дослідження адгезійних та мікромеханічних властивостей; (в) вимірювання електрофізичних властивостей функціональних шарів.

Дослідження будови поверхні сформованих шарів здійснювали на електронному мікроскопі JSM-6490LV (JEOL, Японія), оснащеному аналітичною приставкою для проведення елементної аналізи (спектрометр з енергетичною дисперсією INCA Energy+ Oxford). Визначення товщини, структури та елементного складу проводили на растровому електронному мікроскопі з мікроаналізатором РЕММА-102-02. Дослідження топографії поверхні відбувалось на атомно-силовому мікроскопі Solver P47-PRO.

Морфологію структури поверхні сформованого діелектричного шару з MgO, наведено на рис. 5. Розміри зерен змінювалися в межах від 20 мкм до 70 нм. Ймовірно, що ріст зерен здійснюється за острівцевим механізмом, коли сформоване зерно стає основою для утворення нових центрів кристалізації та їх наступного росту (рис. 5, а). Таким чином, новоутворені зерна групуються у різні за розміром кластери. Завдяки специфічній будові, зерна характеризуються великою питомою поверхнею поділу, яка збільшується в результаті наявності пелюсток, що формувалися у перпендикулярному напрямку (рис. 5, б). Товщина ідентифікованих пелюсток становить 10–20 нм. Такий механізм формування структури шару та суттєва різниця між розмірами кластерів зерен, зумовлює значну пористість діелектричного шару, що може істотно збільшити його гігроскопічність [16].

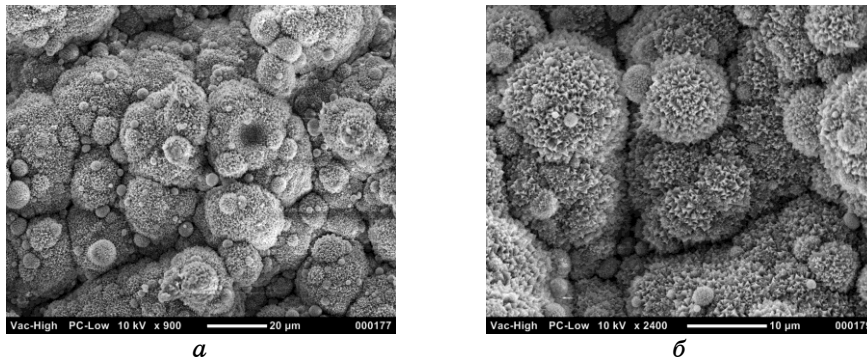


Рис. 5. Мікротопографія будови поверхні діелектричного шару MgO [16]: а — $\times 900$; б — $\times 2400$.⁵

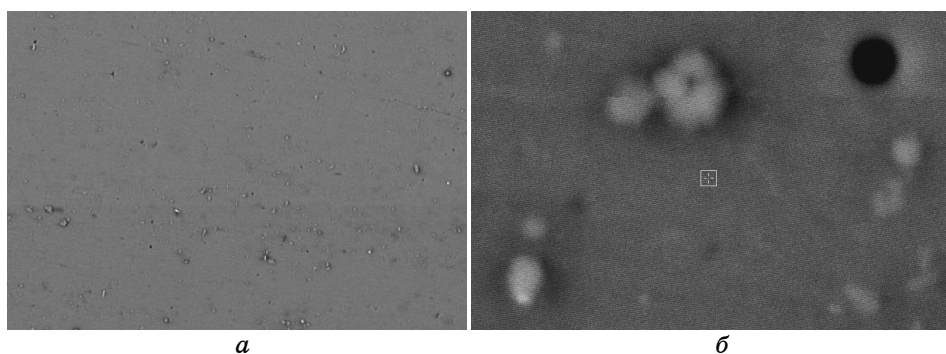


Рис. 6. Мікротопографія будови поверхні діелектричного шару TiO_2 [17]:
a — $\times 400$, *б* — $\times 800$.⁶

Для вивчення мікротопографії поверхні шару TiO_2 проведено електронноскопічну та локальну мікрорентгеноспектральну аналізи (рис. 6). Зовні поверхня сформованого шару суцільна, однорідна, з незначною пористістю. В окремих ділянках поверхневого шару спостерігаються еліпсоподібні включення розміром від 0,08 до 1 мкм (рис. 6, б). Елементна аналіза вказує на те, що основна частка шару містить Титан та Оксиген, кількісне співвідношення яких відповідає сполуці TiO_2 стехіометричного складу. Крім того, ідентифіковано домішкові атоми заліза та алюмінію, наявність яких обумовлена забрудненнями. [17]

Шар оксиду Алюмінію Al_2O_3 формували йонно-плазмовим напорошенням алюмінію на підложжя з алюмомагнієвого стопу АМг2 в атмосфері азоту [18]. В результаті одержали шар з суцільною, гладкою, візуально безпористою структурою поверхні (рис. 7, а). Спостерігалася переважаюча орієнтація окремих елементів струк-

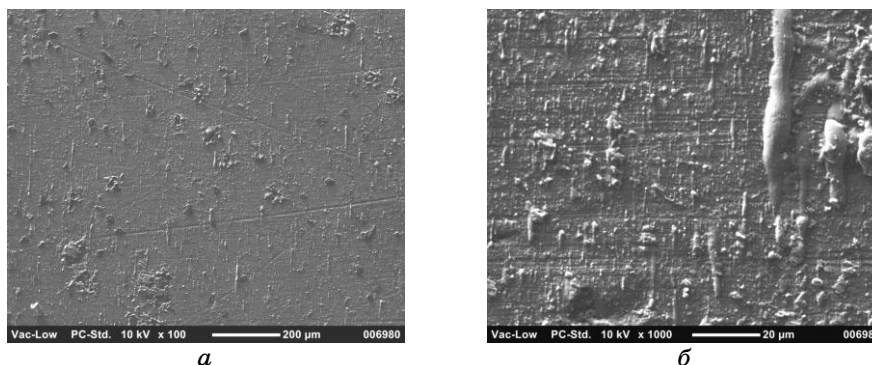


Рис. 7. Мікротопографія будови поверхні діелектричного шару Al_2O_3 [17]:
a — $\times 100$; *б* — $\times 1000$.⁷

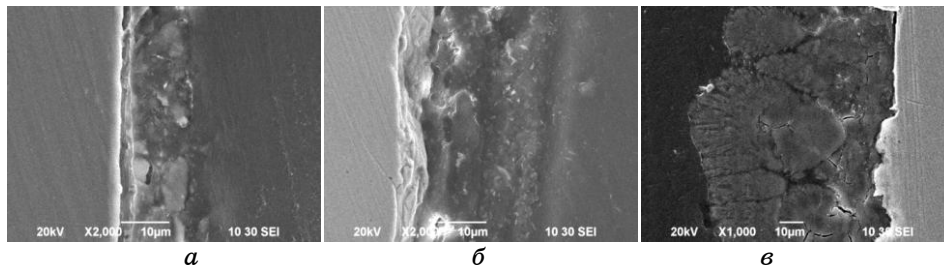


Рис. 8. Мікроструктура торцевих мікрошліфів на растровому мікроскопі по глибині оксидних шарів: *a* — Al_2O_3 , *б* — TiO_2 , *в* — MgO (в) [17].⁸

тури поверхні у вигляді виступів видовженої форми (рис. 7, б) [17].

Дослідження торцевих мікрошліфів на растровому мікроскопі за глибиною оксидних шарів MgO , TiO_2 , Al_2O_3 показали, що усі шари, окрім MgO , мають градієнтну будову і складаються з двох підшарів (рис. 8). Перший підшар Al_2O_3 товщиною 1,5–2,5 мкм, розташовано на приграничній ділянці системи «підложжя–шар» і має високодисперсну структуру, з розміром зерна в межах 90–200 нм, а другий підшар Al_2O_3 товщиною 12,5–13,5 мкм має фрагментовану будову (рис. 8, *a*). Зовнішній підшар TiO_2 , товщиною 12–13 мкм, майже бездефектний, рівномірний, суцільний та однорідний (рис. 8, *б*). Він має двофазну будову, з дисперсними включеннями глобулярної форми, які можуть належати одній з модифікацій TiO_2 . Внутрішній підшар TiO_2 , товщиною 2–3 мкм, контактує з поверхнею підложжя і повністю відтворює її морфологію. Дослідження мікроструктури поперечних шліфів діелектричних шарів MgO показали, що їх товщина коливається в межах 25–65 мкм. Порушення суцільності шару MgO спостерігали лише вздовж меж поділу великих за розмірами кластерів. За більших збільшень ідентифіковано дендритоподібні кристаліти MgO , орієнтовані у перпендикулярному до підложжя напрямку (рис. 8, *в*).

Шар MgO має розвинуту поверхню з чітко окресленими видовженими зернами, що підтверджує направленість росту окремих зерен. Мікротопографія зовнішньої поверхні шару MgO (рис. 9, *a*) свідчить, що, крім окремих зерен, утворюються їх конгломерати, де кожний пакет розміром 200–400 нм, розділений зернами менших розмірів (60–150 нм). Як і у випадку з MgO , зовнішня ділянка шару TiO_2 має розвинуту поверхню з чітко окресленими виступами, впадинами і межами поділу зерен (рис. 9, *б*). Поверхня TiO_2 характеризується шаруватою, рядковоподібною структурою, яка могла утворитися внаслідок локальних змін стабільності горіння плазми. Розорієнтованість зерен TiO_2 може бути зумовленою концентрацією плазми на поверхню підложжя та інтенсивністю відводу тепла від неї. Конгломерати зерен шару TiO_2

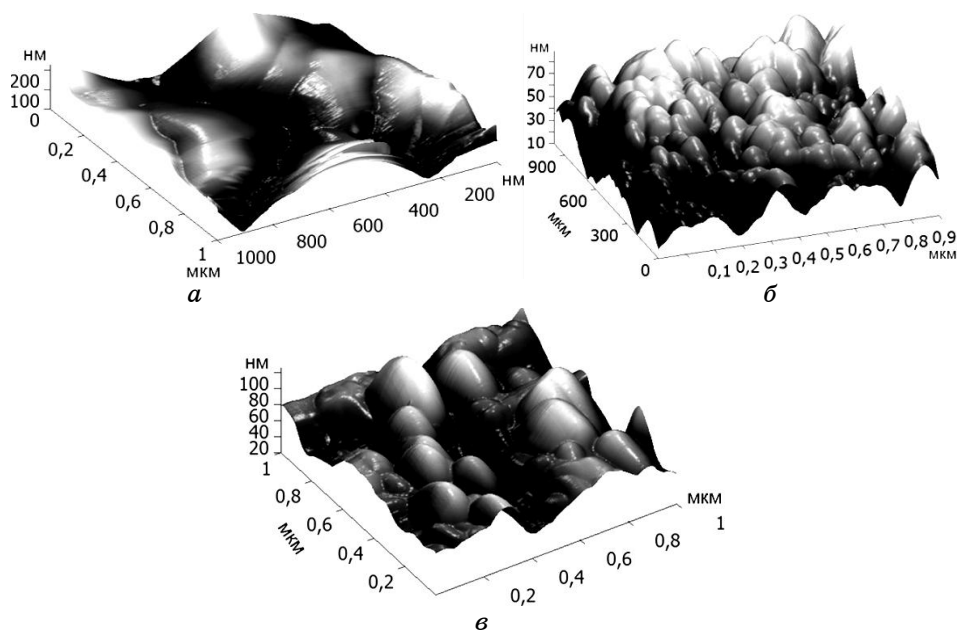


Рис. 9. Мікротопографія поверхні шарів MgO (а), TiO₂ (б), Al₂O₃ (в), одержана методом атомно-силової мікроскопії [16].⁹

50–100 нм, об'єднані у пакети розміром до 500 нм. Прецизійніші дослідження топології зовнішнього шару Al₂O₃ уможливили чітко ідентифікувати межі поділу зерен і кількісно оцінити їх розподіл за розмірами (рис. 9, в). Мікрорельєф поверхні Al₂O₃ має ямкову будову й орієнтований перпендикулярно до поверхні [17]. З метою оцінки зростання струму втрат і напруги пробою діелектричних шарів, електричні характеристики досліджували на змінному струмі. Для зняття електричних характеристик покриттів до їх поверхні притискали контакт виготовлений із фольги, а зверху наклали електроду. Роль нижнього контакту виконувало сталеве підложжя. Міряння ємності (C) та тангенса кута діелектричних втрат ($\text{tg}\delta$) на частотах 120 Гц, 1кГц, 10 кГц та 100кГц проводили мостовою методом за допомогою RLC-метра в режимі паралельної еквівалентної схеми з похибкою вимірювань у 0,05%.

Електропровідність покриттів з Al₂O₃ та MgO на низьких частотах майже не змінюється за кімнатних температур і становить близько $3 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, $7 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ та $3 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ відповідно. В діелектричних шарах Al₂O₃ (при температурах вище 300°C) та MgO (при температурах вище 150°C) починається монотонне зростання провідності, спричинене термоактивацією носіїв заряду з енергетичних рівнів 0,63 еВ та 0,35 еВ відповідно. Електропровідність покриттів TiO₂ при збільшенні температури від кім-

натної до 250°C спадає від $4 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ і зростає до $1 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при збільшенні температури до 400°C [17].

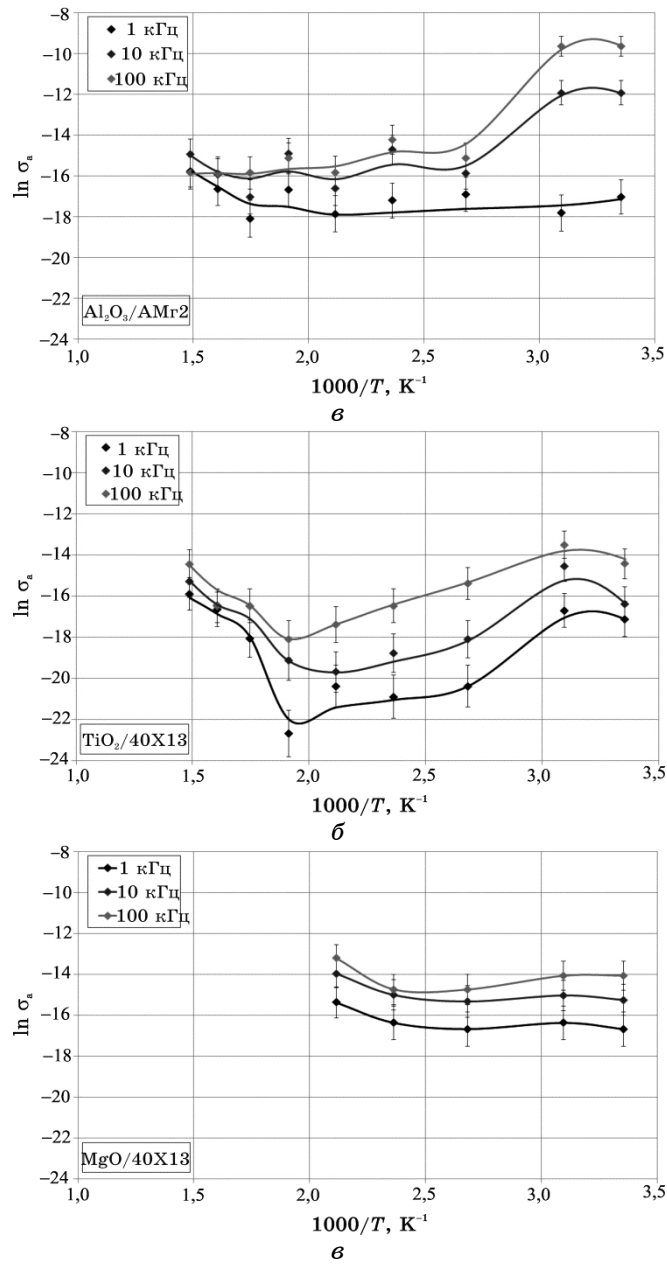


Рис. 10. Температурна залежність активної складової комплексної провідності шарів Al_2O_3 (а), TiO_2 (б), MgO (в) на частотах 1 кГц, 10 кГц, 100 кГц [17].¹⁰

Як видно з температурних залежностей електропровідності діелектричних шарів на змінному струмі (рис. 10) у всіх досліджених системах з ростом частоти величина електропровідності лінійно збільшується. Збільшення $\sigma(\omega)$ обумовлено запізненням повільних механізмів поляризації. Причому, ступінь залежності $\sigma(\omega) = \omega^n$ для досліджуваних матеріалів різниться: у шарах Al_2O_3 $n = 0,2$, тоді як для MgO $n = 0,5$. У покриттях оксиду Титану n зростає до 0,9.

Таким чином, було встановлено особливості формування структури, адгезійних, мікромеханічних та електрофізичних властивостей діелектричних шарів з Al_2O_3 , TiO_2 та MgO одержаних методом йонно-плазмового напорошення. Також встановлено оптимальні режим формування діелектричних шарів Al_2O_3 , TiO_2 та MgO : тиск газу $P = (1,5-4 \cdot 10^{-2})$ мм.рт.ст., струм дуги $I = 30-40$ А, потенціал зміщення на підложжя $E = -60$ В, час $\tau = 20$ хв.

При виборі матеріялу підложжя та діелектричного шару в процесі конструювання плівкового нагрівального елемента необхідно оцінювати вид та порядок значень діелектричних втрат, що мають місце за умов експлуатації.

3. РОЗРОБКА ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ПОКРИТТІВ ПНЕ НА ОСНОВІ СИТАЛОЦЕМЕНТІВ

Як альтернатива наявним методам одержання діелектричних покриттів пропонується простий і надійний шлях заміни діючих функціональних матеріалів більш дешевими. Серед відомих матеріалів найкращими діелектричними характеристиками, у поєднанні із низькою вартістю вихідних матеріалів для їх одержання, володіють *ситалоцементи*. Ситалоцемент — це склокристалічний матеріал (ситал) на основі оксиду Плюмбуму PbO та інших оксидів [19, 20]. Відмінність методи одержання ситалу від метод одержання інших відомих полікристалічних матеріалів (корунду, магнезиту та ін.) полягає в тому, що ситали, як і металеві стопи, одержують із розтопів. Ці матеріали мають кристалічну будову, але володіють властивостями скла (в'язкість, текучість, швидкість твердіння та ін.). У переохолодженому стані ситали схильні до утворення зародків кристалізації, кількість яких визначається режимом термообробки, а властивості залежать від морфології будови сформованої кристалічної фази.

Отже, на відміну від інших полікристалічних матеріалів ситали отримують із розтопів скла, в яких міститься каталізатор, що на стадії термообробки сприяє утворенню кристалічних зерен заданих фаз. Ситали можна також одержувати із порошку скла відповідного хемічного складу методом спікання, в результаті чого порошок кристалізується і перетворюється в монолітний матеріал полікристалічної будови. Відомо дві основні методи одержання ситалів: спі-

канням порошків скла (розмір зерен ~ 10 мкм) з добавкою порошку каталізатора; спіканням порошку скла, в який каталізатор введений на стадії виготовлення цього скла. Таким чином, одержання ситалів передбачає вибір відповідного хемічного складу порошку скла, введення певного каталізатора та розтоплення системи з наступною термічною обробкою сформованого виробу [21].

Ситали володіють високими електроізоляційними властивостями, які в ряді випадків перевершують діелектричні властивості керамічних матеріалів [22]. Одним із найбільш важливих етапів технології одержання ситалу є термічне оброблення виробу [23], оскільки саме в результаті термічного оброблення ситал набуває відповідних властивостей. Слід відмітити, що складніше за все підібрати ефективний режим термічного оброблення, що забезпечуватиме утворення максимальної кількості центрів кристалізації, а відтак — необхідного ступеня кристалічності покриття при заданому фазовому складі ситалу.

Розробка оптимального режиму термічної обробки передбачає встановлення оптимальної швидкості нагрівання сформованого діелектричного покриття, яка визначатиме структуру закристилизованого матеріалу. При великій швидкості нагрівання до температури t_1 об'ємні зміни під час кристалізації відбуваються так швидко, що напруження, які виникають між кристалітами різних фаз не встигають релаксувати. Це призводить до появи тріщин, особливо коли це стосується нанесення товстоплівкових ситалових покриттів на підложжя із різних стопів. Мала швидкість нагрівання не вигідна з економічної точки зору, бо на виготовлення виробу буде витрачатися багато часу. Важливою технологічною вимогою до режиму термічної обробки є його короткочас-

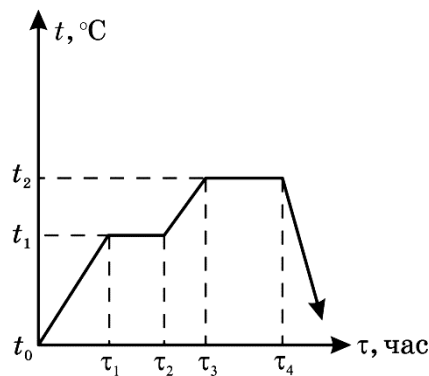


Рис. 11. Схема режиму термічного оброблення кристалізації скла [24]: t_0 — температура початку процесу термообробки; t_1 — температура, що відповідає максимальному росту центрів кристалізації; t_2 — температура за якої спостерігається максимальна лінійна швидкість росту кристалів.¹¹

ність. Загальна схема режиму термічного оброблення ситалізації скла показана на рис. 11. Рівень зазначених температур та час ізотермічної витримки визначається експериментально [24].

Як правило швидкість нагрівання складає $2\text{--}5^\circ\text{C}/\text{хв}$, в окремих випадках $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ і більше, що встановлюється експериментально. Перша стадія термооброблення здійснюється за температури близької до температури склоутворення (t_1) та відповідає режиму, при якому утворюються центри кристалізації. Правильно визначена температура дозволяє скоротити тривалість ізотермічної витримки при цій температурі. Якщо температура визначена не вірно, то тривалість витримки зростає. На даний час немає надійного критерію для вибору оптимальної температури першої стадії термічного оброблення, її встановлюють експериментально. Надійними способами визначення температури склоутворення (t_1) є диференціальна термічна аналіза (ДТА) та(або) високотемпературна мікроскопія нанесеного шару ситалоцементу [24]. Друга стадія термооброблення відповідає температурі (t_2), при якій швидкість росту кристалів є максимальною, а тривалість цієї стадії відповідає часу, необхідному для кристалізації скла за об'ємом. Температуру другої стадії можна точно визначити методом ДТА. Зокрема, порівняно просто і точно визначається температура максимального виділення тієї або іншої кристалічної фази. Що стосується тривалості витримки другої стадії термічної обробки, то вона визначається за зміною структури і властивостей ситалів. Для встановлення оптимального часу витримки, як і у випадку із встановлення температури склоутворення, потрібно використовувати ДТА. Охолодження виробів з покриттям ситалів на металевих підложжях необхідно проводити повільно, щоб запобігти виникненню напружень, які можуть привести до утворення тріщин в покриттях.

Для одержання принципово нових діелектричних шарів на ПНЕ із нержавіючої сталі було обрано чотири марки ситалоцементів: СЦ 90-1, СЦ 100-1, СЦ 88 та СЦ 90 (табл. 1). На особливу увагу заслуговує ситалоцемент марки СЦ 90-1, що застосовується в електровакуумній та електронній промисловості як склеювальний і герметизувальний матеріал. Температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) такого ситалоцементу складає $(95\pm 3)\cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$ [9]. Ці значення близькі до значень ТКЛР підложжя із неіржавійної сталі — $10,7\cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$ [25].

Одним з важливих факторів, що визначають якість функціональних покриттів є ступінь подрібнення порошку, що повинна бути якомога меншою. Другою важливою характеристикою ситалоцементів є їх здатність розтікаться за поверхнею, яку вони покривають при топленні, щоб заповнити всі дефекти підложжя та забезпечити високу адгезію до поверхні. Третьою, вирішальною

ТАБЛИЦЯ 1. Склад і властивості ситалоцементу СЦ 90-1 [9].¹²

Вміст компонентів, мас. %							Властивості					
SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	PbO	ZnO	BaO	ТКЛР α_{20-300}, K^{-1}	Температура деформації, °С	Рідкоплинність, мм ² /г	Електрична міцність, кВ/мм	Питомий електричний опір при 100°С, Ом·м	Питома поверхня фрити, м ² /кг	Температура кристалізації, °С
2,1	8,8	0,8	74,6	12	1,7	95·10 ⁻⁷	480	52	10	10 ⁹	180–210	440

характеристикою ситалоцементу є його ТКЛР. Питання про співвідношення між ТКЛР ситалоцементу і основою є одним із найважливіших як в технології отримання покриттів, так і у формуванні експлуатаційних властивостей.

Існує багато способів нанесення склокристалічних матеріалів на основу ПНЕ [3, 26–28]. Одними із найпродуктивніших з них є методи трафаретного друку та електрофорезу. З огляду на технологічні можливості одержання діелектричного покриття на підложжях із неіржавійної сталі нами вибрано та модернізовано методу нанесення із суспензій порошкоподібного ситалоцементу в розчині нітроцелюлози (колоксиліну) і ізоамілацетаті. Суспензії такого складу називаються шлікером, а сам склопорошок — фритою [29]. Властивості шлікеру та фрити необхідно враховувати при формуванні діелектричного покриття. Для приготування шлікеру, окрім фрити, необхідно одержати біндер за технологією: (1) в ізоаміловий ефір оцтової кислоти (ізоамілацетат) вводиться нітроцелюлоза (колоксилін) 1-ї концентрації; (2) після розчинення колоксиліну в ізоамілацетаті вводиться скло порошок СЦ 90-1 у співвідношенні 14:1; (3) склопорошок та біндер перемішують протягом 3–4 годин у поліетиленовому барабані; (4) суспензію шлікера наносять на поверхню підложжя пензлем, зануренням або пульверизатором і висушують за температури 70°С.

Внаслідок цього порошок СЦ 90-1 міцно скріплений лаком, що утворився після розчинення колоксиліну в ізоамілацетаті. Висушені у сушильній шафі при температурі 70°С зразки поміщали в піч для термічної обробки та нагрівали до температури 440°С з наступною ізотермічною витримкою протягом 1 години. Наступний етап формування структури покриття із ситалоцементу марки СЦ 90-1 полягає у нагріванні до температури ситалізації t_2 .

В результаті проведення копінтких досліджень нами встановлено оптимальний режим термічної обробки ситалоцементу СЦ 90-1, який складається з двох стадій. Перша стадія термообробки — відпал при $t_1 = 400^\circ\text{C}$ для утворення центрів кристалізації. Нагрів від кімнатної температури до 400°C здійснюється із швидкістю $4^\circ\text{C}/\text{хв}$. Рівень температури підтримується терморегулятором з точністю $\pm 5^\circ\text{C}$. Друга стадія термообробки — відпал при температурі $t_2 = 480^\circ\text{C}$ в процесі якого реалізується максимальна швидкість росту кристалів. Тривалість другої стадії відпалу відповідає часу, необхідному для повної кристалізації скломаси за об'ємом покриття. Підвищення температури від 400 до 480°C здійснюється із швидкістю $4^\circ\text{C}/\text{хв}$. За температури $(480 \pm 5)^\circ\text{C}$ система «підложка-покриття» витримується 60 хв. Після цього піч виключається і відбувається самодовільне охолодження до 90°C .

Механізм формування структури покриття полягає у наступному: плівка лаку, яка скріплює частинки порошку СЦ 90-1 вигорає за температури 480°C , скломаса топиться і при витримці протягом 1 години утворюється якісне склокристалічне покриття СЦ 90-1. Первинна структурна аналіза поверхневих шарів здійснювалась без спеціальної підготовки поверхні (шліфування, полірування травлення). Це робилося свідомо для того, щоб проаналізувати будову поверхні у тому вигляді, в якому на неї в майбутньому будуть нанесені резистивні доріжки. Адже за існуючою технологією діелектричний шар повинен мати певну шорсткість для кращої адгезії до нього резистивного шару. Кількість кристалічних фаз у покритті становила $90\text{--}95\%$. Будова поверхні нагадує литий метал з невеликими виступами і западинами. Видимих дефектів у вигляді пор, газових пухирців або залишків порошку, що не протопився, не виявлено. Утворена мікрогеометрія поверхні уможливорює розраховувати на високу адгезію при наступному нанесенні резистивних доріжок (рис. 12).

Міряння напруги пробою синтезованого покриття провадили

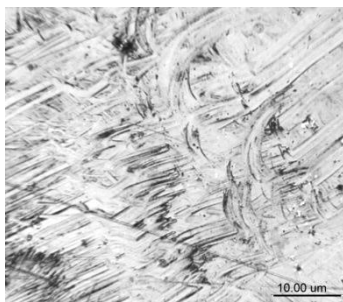


Рис. 12. Структура поверхневого шару діелектричного покриття на основі ситалоцементу марки СЦ 90-1, синтезованого на сталі марки 40X13.¹³

ТАБЛИЦЯ 2. Напруга пробою діелектричного покриття на основі ситалоцементу марки СЦ 90-1.¹⁴

№	Середня товщина покриття t , м·10 ⁻⁶	Середнє значення напруги пробою $U_{пр}$, В·10 ³	Електрична міцність $E_{пр}$, В/м·10 ⁶
1	160	5,2	32,5
2	200	5,8	29,0
3	250	6,0	24,0
4	250	5,0	20,0
5	250	4,4	17,6
6	250	4,2	16,8
7	300	4,2	14,0
8	330	4,4	13,3
9	400	5,4	12,0

на установці ВУП-5, попередньо обладнавши її тримачами для контактних електродів. Результати випробувань подано в табл. 2.

Більшість покриттів із ситалоцементу марки СЦ 90-1, синтезованих нами на поверхні неіржавійної сталі марки 40X13, задовольняють технічним вимогам (20·10⁶ В/м), що ставляться до таких покриттів при виготовленні плоских нагрівальних елементів. Більше того, нам вдалося збільшити значення напруги пробою до 32,5·10⁶ В/м. Одержані результати корелюють з літературними даними щодо зменшення товщини товстоплівкового діелектричного покриття збільшуватиме його електричну міцність $E_{пр}$ (табл. 2). Це можна пояснити кращою адгезією покриття до поверхні та зменшенням питомої частки дефектів, що виникають в покритті на стадії нанесення і наступної термічної обробки [24, 30].

Враховуючи простоту методи нанесення ситалоцементів та низьку вартість розхідних матеріалів, запропонований нами спосіб одержання функціональних шарів ПНЕ є більш продуктивним, порівняно із йонно-плазмовим напорошенням і може застосовуватись у масовому виробництві. Одержані ізоляційні покриття за мікромеханічними й електрофізичними властивостями не поступаються таким, що попередньо були одержані на основі оксидів Mg, Ti та Al [17].

4. ВИСНОВКИ

Проаналізовано наявні методи одержання діелектричних покриттів. Показано, що метода [3] йонно-плазмового напорошення ок-

сидів металів (Mg, Ti, Al) на підложжя з неіржавійної сталі марки 40X13 дає можливість одержати високоякісні ізоляційні покриття для ПНЕ з високими мікромеханічними та електрофізичними властивостями. Недоліком цієї методи є її малопродуктивність, що не дає можливості використання її у масовому виробництві. Показано актуальність використання високоефективних та маловитратних метод синтези функціональних покриттів на основі ситалоцементів. Ця метода більш проста за технологією виконання, дешева з огляду на використані вихідні матеріали, що відкриває широкі перспективи використання у масовому виробництві. Враховуючи співмірність розмірів покриттів сформованих обома методами, ідентичність будови мікротопографії поверхні та рівень електрофізичних властивостей, то можна стверджувати, що другу методу можна рекомендувати для нанесення діелектричних покриттів ПНЕ.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. З. А. Дурягіна, В. Ю. Ольшанецький, Ю. І. Кононенко, *Структурно-енергетичний стан внутрішніх та зовнішніх меж поділу у металевих системах* (Львів: Видавництво Львівської політехніки: 2013).
2. З. А. Дурягіна, *Фізика та хімія поверхні* (Львів: Видавництво Львівської політехніки: 2009).
3. З. А. Дурягіна, С. А. Беспалов, В. Я. Підкова, Д. Ю. Полоцький, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, спецвып.: 395 (2011).
4. Д. А. Геодакян, *Материаловедение*, № 2: 232 (2008).
5. З. А. Дурягіна, С. А. Беспалов, А. К. Борисюк, В. Я. Підкова, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 5: 615 (2011).
6. З. А. Дурягіна, Н. В. Щербовських, В. Я. Підкова, *Вісник національного університету «Львівська політехніка»: Нові матеріали і технології*, № 702: 92 (2011).
7. Z. A. Duryahina, A. K. Borisyuk, S. A. Bespalov, and V. Ya. Pidkova, *Materials Science*, No. 48: 364 (2012).
8. Б. С. Гроссман, *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, № 4: 65 (1992).
9. В. Ф. Волкова, Т. К. Горбачева, Т. Н. Иванова, Л. Ф. Юрков, *Электронная промышленность*, № 9: 12 (1959).
10. З. Дурягіна, В. Підкова, С. Беспалов, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, спецвип. № 9: 506 (2012)
11. И. Коротащ, В. Одинок, Г. Павлов, Д. Полоцкий, Э. Руденко, В. Семенюк, В. Сологуб, *Наноиндустрия*, № 4: 14 (2010).
12. А. Шпак, Э. Руденко, И. Коротащ, В. Семенюк, К. Шамрай, В. Одинок, Г. Павлов, В. Сологуб, *Наноиндустрия*, № 4: 12 (2009).
13. S Iijima, *Nature*, **354**: 56 (1991).
14. R. Saito, M. Fujita, and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **46**: 1804 (1992).
15. J. E. Stevens, M. J. Sowa, and J. L. Cecchi, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**: 2476 (1995).

16. Z. A. Duryahina, V. Ya. Pidkova, and S. O. Olshevska, *Functional Materials*, **20**, No. 2: 1 (2013).
17. V. Pidkova, I. Brodnokovska, Z. Duryahina, and V. Petrovskyy, *Functional Materials*, **22**, No. 1: 1 (2015).
18. З. А. Дурягіна, А. П. Оксенюк, В. Я. Підкова, С. О. Ольшевська, Н. В. Цигилик, *Спосіб отримання діелектричної плівки на основі оксиду алюмінію*: Патент України № 81673 (опубліковано 10 липня 2013 р.).
19. Н. М. Павлушкин, Г. Г. Сентюрин, Р. Я. Ходаковская, *Практикум по технологии ситаллов* (Москва: Стройиздат: 1970).
20. З. Стрнад, *Стеклокристаллические материалы* (Москва: Стройиздат: 1988) (пер. с чеш.).
21. Н. М. Павлушкин, *Основы технологии ситаллов* (Москва: Стройиздат: 1979).
22. В. Г. Гребенкина, В. С. Доброер, Л. И. Панов, Ю. П. Тризна, *Толстопленочная микроэлектроника* (Киев: Наукова думка: 1983).
23. М. В. Артамонова, М. С. Асланова, И. М. Бужинский, *Химическая технология стекла и ситаллов: Учебное пособие для вузов* (ред. Н. М. Павлушкин) (Москва: Стройиздат: 1983).
24. Н. М. Павлушкин, *Стекло: Справочник* (Москва: Стройиздат: 1973).
25. В. Г. Сорокин, А. В. Волосникова, С. А. Вяткин и др., *Марочник сталей и сплавов* (ред. В. Г. Сорокин) (Москва: Машиностроение: 1989).
26. Л. К. Дружинин, В. В. Кудинов, *Получение покрытий высокотемпературным распылением* (Москва: Атомиздат: 1973).
27. Н. Kawasumi, *Source Book on Applications of Metalworking* (Metals Park, Ohio: ASM: 1981).
28. *Технология толстых и тонких плёнок* (ред. А. Рейсман, К. Роуз) (Москва: Мир: 1972) (пер. с англ.).
29. S. D. Stookey, *DBR Patent 962.110* (1957).
30. А. Д. Зимон, *Адгезия жидкости и смачивание* (Москва: Химия: 1974).

REFERENCES

1. Z. A. Duryahina, V. Yu. Ol'shanets'kyu, and Yu. I. Kononenko, *Strukturno-Energetychnyy Stan Vnutrishnikh ta Zovnishnikh Mezr Podilu u Metalevykh Systemakh* [Structural and Energy State of Internal and External Surface Boundaries in Metallic Systems] (Lviv: Vydavnytstvo Lvivskoyi Politekhniky: 2013) (in Ukrainian).
2. Z. A. Duryahina, *Fizyka ta Khimiya Poverkhni* [Physics and Chemistry of Surface] (Lviv: Vydavnytstvo Lvivskoyi Politekhniky: 2009) (in Ukrainian).
3. Z. A. Duryahina, S. A. Bespalov, V. Ya. Pidkova, and D. Yu. Polots'kyu, *Metalofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, Special Iss.: 395 (2011) (in Ukrainian).
4. D. A. Heodakian, *Materialovedenie*, No. 2: 232 (2008) (in Russian).
5. Z. A. Duryahina, S. A. Bespalov, A. K. Borysyuk, and V. Ya. Pidkova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 5: 615 (2011) (in Ukrainian).
6. Z. A. Duryahina, N. V. Shcherbovs'kykh, and V. Ya. Pidkova, *Visnyk Natsional'nogo Universytetu 'Lvivska Politekhnika': Novi Materialy i Tekhnologii*, No. 702: 92 (2011) (in Ukrainian).
7. Z. A. Duryahina, A. K. Borysyuk, S. A. Bespalov, and V. Ya. Pidkova,

- Materials Science*, No. 48: 364 (2012).
8. B. S. Grossman, *Tekhnologiya i Konstruirovaniye Elektronnoi Apparatury*, No. 4: 65 (1992) (in Russian).
 9. V. F. Volkova, T. K. Gorbacheva, T. N. Ivanova, and L. F. Yurkov, *Elektronnaya Promyshlennost'*, No. 9: 12 (1959) (in Russian).
 10. Z. Duryahina, V. Pidkova, and S. Bespalov, *Fizyko-Khimichna Mekhanika Materialiv*, Special Iss. No. 9: 506 (2012) (in Ukrainian).
 11. I. Korotash, V. Odinkov, G. Pavlov, D. Polotskiy, E. Rudenko, V. Semenyuk, and V. Sologub, *Nanoindustriya*, No. 4: 14 (2010) (in Russian).
 12. A. Shpak, E. Rudenko, I. Korotash, V. Semenyuk, K. Shamray, V. Odinkov, G. Pavlov, and V. Sologub, *Nanoindustriya*, No. 4: 12 (2009) (in Russian).
 13. S. Iijima, *Nature*, **354**: 56 (1991).
 14. R. Saito, M. Fujita, and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **46**: 1804 (1992).
 15. J. E. Stevens, M. J. Sowa, and J. L. Cecchi, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**: 2476 (1995).
 16. Z. A. Duryahina, V. Ya. Pidkova, and S. O. Olshevska, *Functional Materials*, **20**, No. 2: 1 (2013).
 17. V. Pidkova, I. Brodnokovska, Z. Duryahina, and V. Petrovskyy, *Functional Materials*, **22**, No. 1: 1 (2015).
 18. Z. A. Duryahina, A. P. Oksenyuk, V. Ya. Pidkova, S. O. Ol'shevs'ka, and N. V. Tsyhylyk, *Sposib Otrymannya Dielektrychnoyi Plivky na Osnovi Oksydu Alyuminiyu* [Method for Obtaining of Alumina-Based Dielectric Films]: Patent of Ukraine # 81673 (Published 10 July, 2013).
 19. N. M. Pavlushkyn, G. G. Sentyurin, and R. Ya. Khodakovskaya, *Praktikum po Tekhnologii Sitallov* [Practice on Pyroceramic Technology] (Moscow: Stroyizdat: 1970) (in Russian).
 20. Z. Strnad, *Steklokristallicheskie Materialy* [Glass-Ceramic Materials] (Moscow: Stroyizdat: 1988) (Russian translation).
 21. N. M. Pavlushkin, *Osnovy Tekhnologii Sitallov* [Bases of Pyroceramic Technology] (Moscow: Stroyizdat: 1979) (in Russian).
 22. V. H. Grebenkina, V. S. Dobroyer, L. I. Panov, and Yu. P. Trizna, *Tolstoplyonochnaya Mikroelektronika* [Thick-Film Microelectronics] (Kiev: Naukova Dumka: 1983) (in Russian).
 23. M. V. Artamonova, M. S. Aslanova, and I. M. Buzhynskiy, *Khimicheskaya Tekhnologiya Stekla i Sitallov: Uchebnoye Posobie dlya VUZov* [Chemical Technology of Glass and Pyroceramics: Tutorial for Institutes of Higher Education] (Ed. N. M. Pavlushkin) (Moscow: Stroyizdat: 1983) (in Russian).
 24. N. M. Pavlushkin, *Steklo: Spravochnik* [Glass: Handbook] (Moscow: Stroyizdat: 1973) (in Russian).
 25. V. G. Sorokin, A. V. Volosnikova, S. A. Vyatkin *et al.*, *Marochnik Staley i Splavov* [Labels for Steels and Alloys] (Ed. V. G. Sorokin) (Moscow: Mashinostroenie: 1989) (in Russian).
 26. L. K. Druzhynin and V. V. Kudinov, *Poluchenie Pokrytiy Vysokotemperaturnym Raspyleniem* [Fabrication of Coatings by High-Temperature Sputtering] (Moscow: Atomizdat: 1973) (in Russian).
 27. H. Kawasumi, *Source Book on Applications of Metalworking* (Metals Park, Ohio: ASM: 1981).
 28. *Tekhnologiya Tolstykh i Tonkikh Plyonok* [Thick and Thin Films for

Electronic Applications] (Eds. A. Reisman and K. Rose) (Moscow: Mir: 1972) (Russian translation).

29. S. D. Stookey, *DBR Patent 962.110* (1957).
 30. A. D. Zimon, *Adheziya Zhydkosti i Smachivanie* [Adhesion of Liquid and Wetting] (Moscow: Khimiya: 1974) (in Russian).

^{*}*Lviv Polytechnic National University*
 12 Stepan Bandera Str.,
 79013 Lviv, Ukraine

[†]*The John Paul II Catholic University of Lublin,*
 Al. Raclawickie, 14,
 20-950 Lublin, Poland

[‡]*Presidium of the N.A.S. of Ukraine,*
 54 Volodymyrska Str.,
 01601 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 4. Principle scheme of a flat heating element, where 1—substrate, 2—dielectric layer, 3—resistive element, 4—protective shell, and 5—contact electrodes [3].

² Fig. 2. The design of the heater for ‘Ukrzaliznytsia’ trains: above—the fixing scheme of the heating element on the radiator (heat diffuser), below—deformation of FHE at a stage of installation (‘Kreduv’ enterprise).

³ Fig. 3. The scheme of ion-plasma discharge chamber [11]: 1—discharge chamber, 2—drift chamber, 3—table, 4—substrate, 5—plasma-arc accelerator, 6—dielectric window, 7—the antenna, 8—unit coordination, 9—HF generator, 10—permanent magnet or an electromagnet, 11—heating, 12—optical spectrometer, 13—displacement probe, 14—the introduction of gas.

⁴ Fig. 4. The general view of discharge chamber of ion-plasma device [11].

⁵ Fig. 5. SEM surface microstructure of MgO dielectric layers [16]: a — $\times 900$; b — $\times 2400$.

⁶ Fig. 6. SEM surface microstructure of TiO₂ dielectric layers [17]: a — $\times 400$; b — $\times 800$.

⁷ Fig. 7. SEM surface microstructure of Al₂O₃ dielectric layers [17]: a — $\times 100$; b — $\times 1000$.

⁸ Fig. 8. SEM microstructure of transverse microsections by the depth of oxide layers: a —Al₂O₃, b —TiO₂, c —MgO [17].

⁹ Fig. 9. ASM of surface topography of the dielectric layers: a —Al₂O₃, b —TiO₂, c —MgO [16].

¹⁰ Fig. 10. Temperature dependence of the active complex conductivity component at the frequencies 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz for Al₂O₃ (a), TiO₂ (b), and MgO (c) layers [17].

¹¹ Fig. 11. Scheme of the heat treatment mode for the glass crystallization [24], where t_0 is a temperature of the heat treatment beginning, t_1 is a temperature of the maximum increase of crystallization centres, and t_2 is a temperature of the maximum linear increasing of crystal.

¹² TABLE 1. Composition and properties of glass-ceramic sealant SC 90-1 [9].

¹³ Fig. 12. The structure of the surface layer of dielectric coating based on a glass-ceramic sealant material SC 90-1 synthesized on the substrate with stainless steel.

¹⁴ TABLE 2. The breakdown voltage of dielectric coating based on a glass-ceramic sealant SC 90-1.