

В.І. Голєус, А.А. Салєй

Вплив добавок оксидів перехідних металів на властивості полілужного скла для електроізоляційних покриттів на алюмінії

*Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет" (ДВНЗ УДХТУ),
Дніпро, 49000, Україна, udhtu@udhtu.edu.ua*

З метою здешевлення товстоплівкової технології мікросхем і нагрівальних елементів, а також з метою розширення областей її застосування виникла потреба в розширенні кола матеріалів, які поряд з керамікою і сталлю можуть також використовуватися в якості підкладок для зазначених виробів. Одним з таких перспективних матеріалів є алюмінії. Однак технологія отримання електроізоляційних склоемалевих покриттів на алюмінії ще недостатньо розроблена. Пов'язано це з тим, що емалі для алюмінію обпалюють при відносно низьких температурах, і тому містять в своєму складі підвищену кількість оксидів лужних металів, що обумовлює низькі значення хімічної стійкості та питомого об'ємного електричного опору. Електроізоляційні покриття на металах в процесі їх виготовлення та експлуатації піддаються багаторазовому нагріванню та охолодженню, що сприяє до створення термічних напружень в покритті і призводить до їх відколювання. Тому з метою підвищення водостійкості та міцності зчеплення електроізоляційних покриттів на алюмінії були досліджені добавки CuO і ZrO_2 в кількості 0,5 - 3,0 мас.ч понад 100 мас.ч шихти і добавки V_2O_5 в кількості 2 - 10 мас.ч понад 100 мас. ч шихти. Встановлено підвищення водостійкості при одночасному збільшенню міцності зчеплення емалевого покриття з алюмінієвою підкладкою при введенні не більше 3 мас.ч. оксиду (II) міді, до 1 мас.ч. оксиду (IV) цирконію, а також до 4 мас.ч. оксиду (III) вісмуту понад 100 мас. частин скла.

Ключові слова: емалі на алюмінії, водостійкість, електроізоляційні покриття, контактний шар, розтічність, міцність зчеплення.

Стаття постуила до редакції 13.07.2019; прийнята до друку 15.09.2019.

Вступ

Оснoву сучасного технічного прогресу складає розробка хімічних складів та технологічних параметрів одержання нових склоемалевих покриттів для різних металевих підкладинок [1]. Останнім часом плівкові електронагрівачі (ПЕНи) знаходять все більш широке застосування в приладобудуванні та у виробництві побутової електронагрівальної техніки.

Аналіз останніх досліджень та літератури. Необхідність в електроізоляційних покриттях на алюмінії при виготовленні малопотужних плівкових нагрівачів обумовлена технічною та економічною доцільністю заміни керамічних підкладок на металеві. В зв'язку з цим до емалевих покриттів, окрім антикорозійних та декоративних властивостей, пред'являють також додаткові вимоги до їх

експлуатаційних характеристик. До таких характеристик емалевих покриттів можна віднести підвищені значення їх теплостійкості, хімічної стійкості, електроізоляційних та інших властивостей [2].

Як відомо алюмінії характеризується високим значенням температурного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР) ($230 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$) та низькою температурою плавлення ($\sim 650^\circ\text{C}$). Відомі склади склофрит для одержання покриттів на алюмінії в зв'язку з необхідністю формування їх випалом при температурі $550 - 580^\circ\text{C}$ вміщують у своєму складі значну кількість оксидів лужних металів і тому не можуть використовуватись як електроізоляційні. Для поліпшення електричних властивостей емалей для алюмінію до їх складу за рахунок зменшення вмісту лужних оксидів вводять оксид свинцю [1, 3-5]. Проте, вказаний оксид схильний до взаємодії з компонентами провідникових паст з утворенням металічного свинцю, який сприяє зниженню

електричної міцності покриття.

Міцне зчеплення емалевого покриття з металевою підкладкою є важливою складовою довговічності використання емальованих виробів [1, 3, 6-11]. Відомо, що при емальованні алюмінію міцність зчеплення покриття з підкладкою залежить від здатності до розчинення оксидної плівки в емалевому розплаві та товщині перехідного шару [3].

Мета статті. Тому метою роботи була розробка оксидного складу скла електротехнічного призначення для одержання емалевого покриття на алюмінії з підвищеною водостійкістю та дослідження впливу добавок перехідних металів на формування контактного шару в системі емаль-алюміній.

I. Методи та засоби досліджень

Для синтезу дослідних стекел використовувалися кварцовий пісок та сода технічної чистоти; карбонати літію, калію, стронцію, барію, діоксид титану та тринатрій фосфат марки «ч»; борна кислота, оксиди цинку, міді (II) та цирконію (IV) марки «чда», а також оксид вісмуту (III) марки «осч».

Варка скла проводилась в шамотних тиглях в електричній печі з карборундовими нагрівачами з витримкою протягом 30 - 40 хвилин при температурі 1150 – 1180 °С. Готовність скла визначено візуальною пробою на нитку. Розплави дослідного скла гранульовано виливанням у холодну воду. Для визначення фізико-хімічних властивостей скла із освітленої скломаси виготовлено зразки методом лиття у сталеві форми.

Експериментальні дослідження властивостей скла виконано з використанням стандартних методик і засобів вимірювання, які є загальноновизнаними і

широко використовуються в хімії та технології скла:

– дилатометричні дослідження температурного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР) та температури початку розм'якшення (ТПР) визначено на кварцовому дилатометрі ДКВ-5А відповідно до ГОСТ 10978-83;

– питомий електричний опір визначено за допомогою тераомметра Е6-13А;

– хімічну стійкість скла визначено зерновим методом відповідно до ГОСТ 10134.1-82;

– структуру контактного шару емаль-алюміній досліджували на растровому електронному мікроскопі РЕММА-102-02.

Електроізоляційні покриття на металі одержано за шлікерно-випалювальною технологією. Покриття нанесено на алюміній методом обливу. Підготовка виробів з алюмінію перед нанесенням покриття, складалася з обробки в лужному розчині хромової кислоти за рецептом, який наведено в [3].

Шлікера для покриттів на алюмінії подрібнено до проходження крізь сито №0045 в порцелянових барабанах з уралітовими мелючими тілами в середовищі ізопропілового спирту. Випал електроізоляційних покриттів проводили у муфельній печі при температурі 580 °С протягом 15 - 20 хвилин.

II. Результати досліджень

Розрахунковими та експериментальними дослідженнями встановлено [12], що основою для отримання електроізоляційних покриттів на алюмінії являється полілужне боросилікатне скло наступного складу, мол. %:



Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості скла для отримання покриттів на алюмінії

Водостійкість (кількість 0,01 н НСl, яка пішла на титрування), см ³ /г, (гідролітичний клас)	ТКЛР 10 ⁻⁷ , К ⁻¹ (20-400°С)	ТПР, °С	Питомий електроопір при 150 °С, Ом·см
3,55 (5/98)	164,5	448	10 ^{9,8}

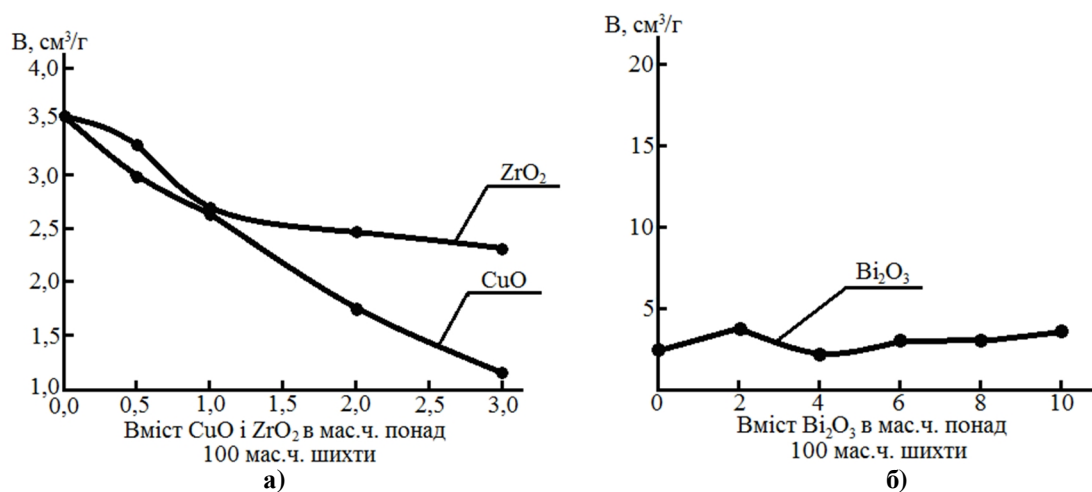
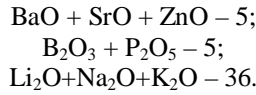


Рис. 1. Залежність водостійкості емалі для алюмінію від добавок CuO, ZrO₂ (а) і Bi₂O₃ (б).



Дане скло характеризується наступними властивостями, які представлені в табл. 1.

З метою підвищення хімічної стійкості і зменшення поверхневого натягу до складу скла вводили добавки CuO і ZrO_2 в кількості 0,5 - 3,0 мас.ч понад 100 мас.ч шихти і добавки Bi_2O_3 в кількості 2 - 10 мас.ч понад 100 мас. ч шихти. На рис. 1-4 представлені залежності водостійкості (В), питомого електричного опору ($lg\rho_{150}$), ТКЛР та ТПР скла від вмісту в його складі добавок зазначених оксидів.

Встановлено (рис. 1, а), що введення до складу даного скла добавок діоксиду цирконію та оксиду міді сприяє підвищенню водостійкості, яка характеризується зменшенням кількості 0,01 н розчину HCl , яке йде на титрування водної витяжки, з 3,55 до 1,10 мл (4/98 гідролітичний клас). Необхідно відзначити, що добавки CuO сприяли

підвищенню питомого електричного опору з $10^{9,8}$ до $10^{10,5}$ Ом·см і не впливали на значення ТКЛР емалі ($165 \cdot 10^{-7} K^{-1}$), тоді як добавка ZrO_2 навпаки сприяла незначному зниженню термічного коефіцієнту лінійного розширення до $155 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, а значення питомого електричного опору не змінювалося (рис. 2-3, а).

Добавки ж оксиду вісмуту до складу даного скла неоднозначно впливають на хімічну стійкість, можливо через зміну валентності вісмуту (рис. 1, б). Його наявність практично не впливає на значення ТКЛР, ТПР та питомий електричний опір, але істотно покращує розтікання емалі на алюмінії (рис. 2-4, б)

III. Обговорення результатів

Встановлено, що введення до складу дослідних стекол добавок діоксиду цирконію та оксиду міді сприяє підвищенню водостійкості, які вже при вмісті у кількості до 3 мас.ч. поверх 100 мас.ч. шихти

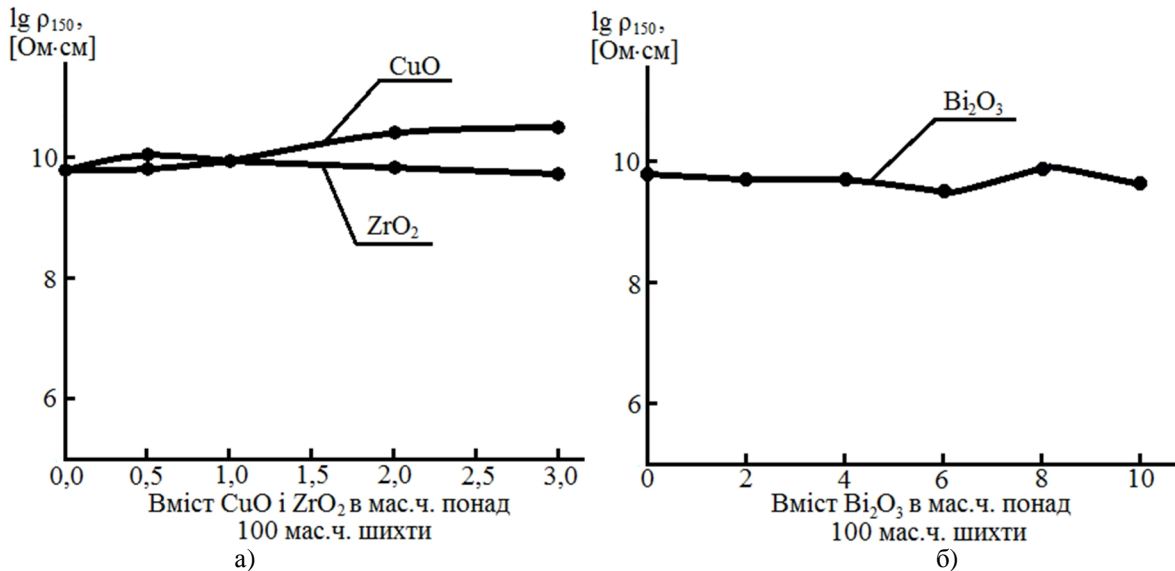


Рис. 2. Залежність питомого електричного опору при $150^{\circ}C$ емалі для алюмінію від добавок CuO , ZrO_2 (а) і Bi_2O_3 (б).

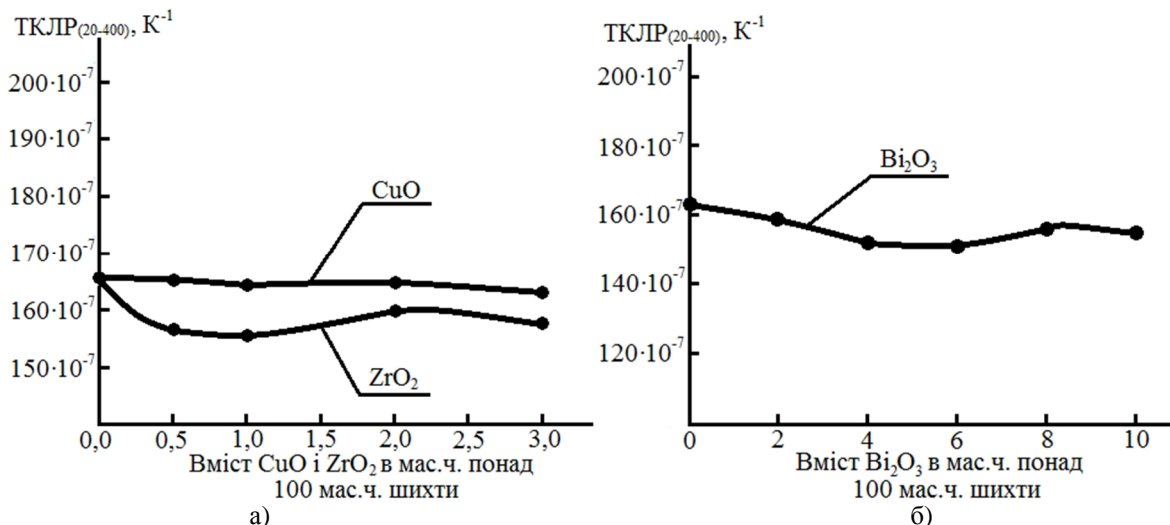


Рис. 3. Залежність ТКЛР емалі для алюмінію від добавок CuO , ZrO_2 (а) і Bi_2O_3 (б).

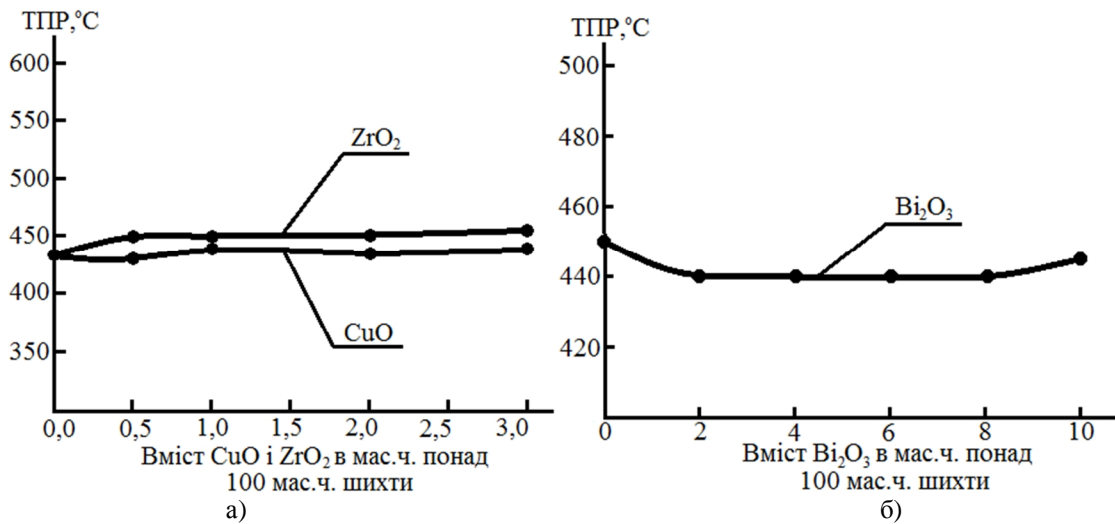


Рис. 4. Залежність ТПР емалі для алюмінію від добавок CuO, ZrO₂ (а) и Bi₂O₃ (б).

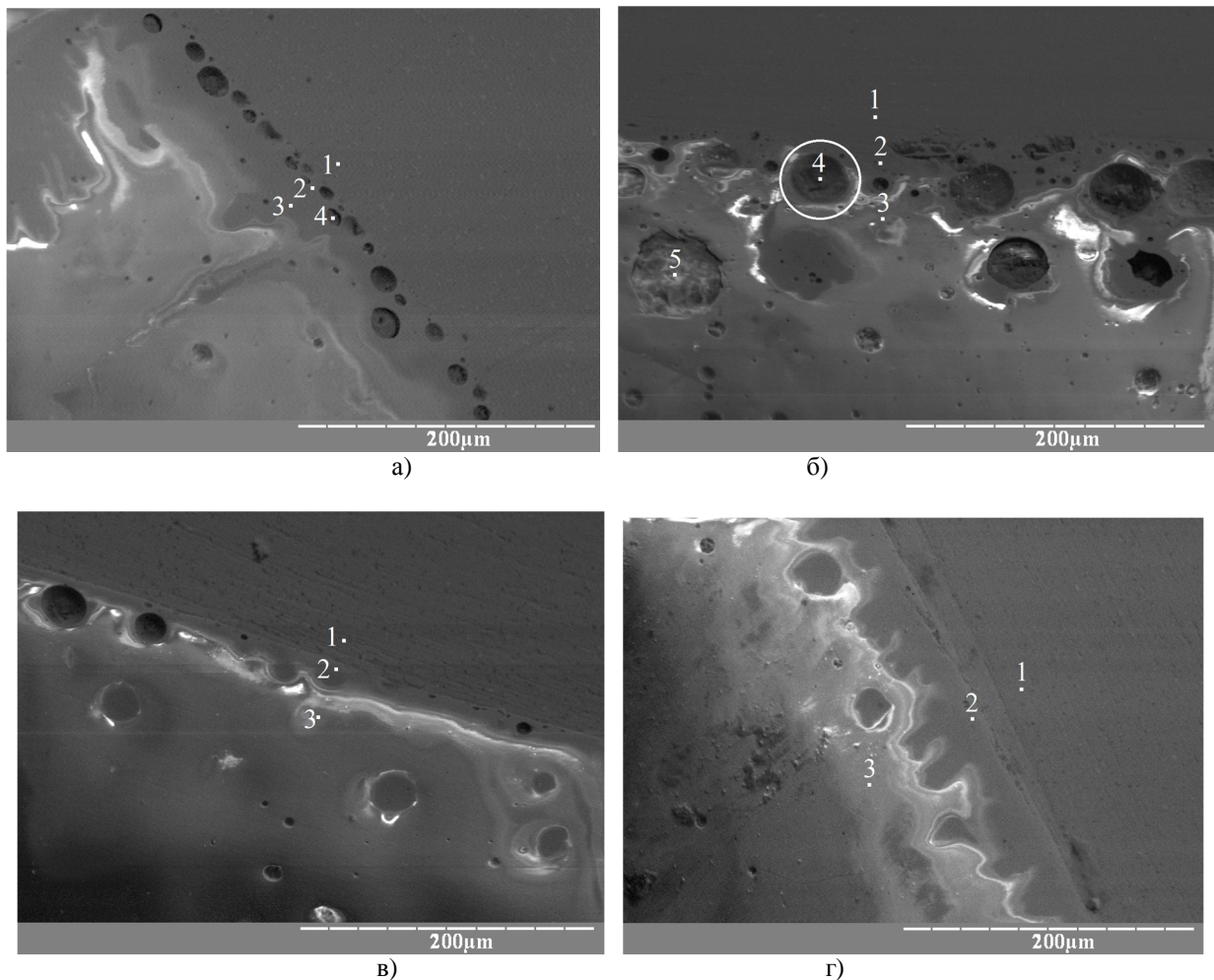


Рис. 5. РЕМ-знімки поперечних зрізів зразка з покриттям на основі емалі для алюмінію (а), а також емалей з добавками 4 мас.ч Bi₂O₃ (б), 1 мас.ч ZrO₂ (в) та 3 мас.ч CuO (г): 1 – алюміній; 2 – контактна зона; 3 – емаль; 4,5 – додаткові точки.

збільшують водостійкість склофрити майже у 1,5 - 3,0 рази, відповідно. Водночас при збільшенні добавки ZrO₂ у складі емалі відбувається незначне зниження ТКЛР до $155 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ та підвищення температури початку розм'якшення до 455 °C, тому вміст цього компоненту не повинен перевищувати 1 мас.ч. понад 100 мас.ч. шихти. Рекомендований вміст Bi₂O₃ не

повинен перевищувати 4 мас.ч. поверх 100 мас.ч. шихти внаслідок протікання відновних процесів при формуванні покриття.

За результатами (рис. 5) проведених досліджень структури та хімічного складу контактної зони алюміній-емаль виявлений вплив добавок CuO, ZrO₂ та Bi₂O₃, із зазначеними вище концентраціями у

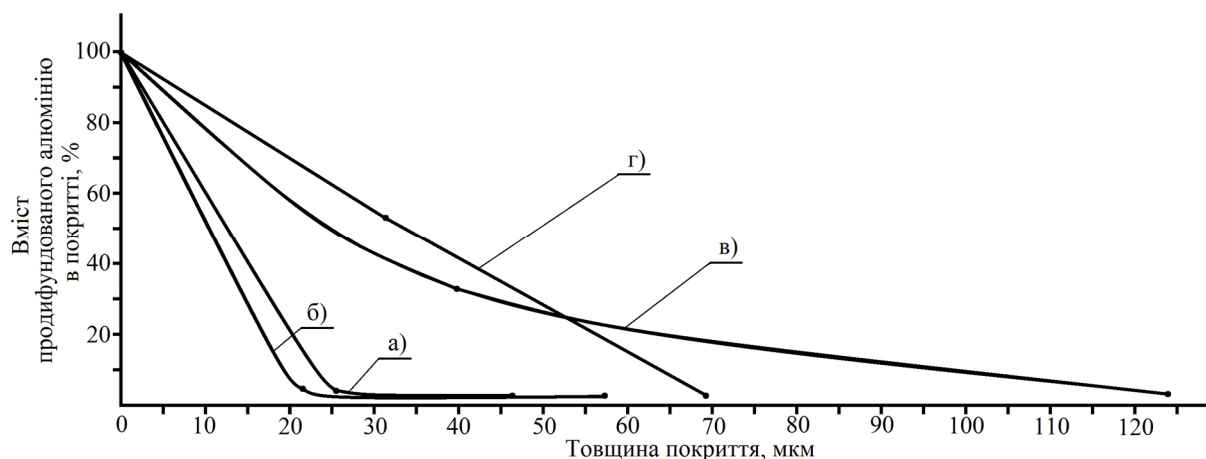


Рис. 6. Розподіл алюмінію в системі алюміній – контактна зона – емаль: а) емаль для алюмінію; б) те же саме з 1 мас.ч. ZrO_2 понад 100 мас.ч. шихти; в) те же саме з 3 мас.ч. CuO понад 100 мас.ч. шихти; г) те же саме з 4 мас.ч. Vi_2O_3 понад 100 мас.ч. шихти.

складі стекл, на розтічність та параметри формування покриття [13].

На мікрофотографіях поперечного зрізу зразка з емалевим покриттям не видно чіткої межі контактного шару, що вказує на глибоке проникнення емалі в проміжну зону.

З представлених на рис. 6 результатів досліджень виявлено, що добавка оксиду міді сприяє більш рівномірному розподілу оксиду алюмінію по товщині емалі, що сприяє розширенню контактної зони, а відповідно, і збільшення міцності зчеплення емалевого покриття з алюмінієвою підкладкою.

Оксид вісмуту ж діє як поверхнево активний компонент, що добре узгоджується з відомими уявленнями про будову стекл [14], сорбуючись на поверхні розділу фаз емаль-алюміній, покращує розтічність емалі по поверхні металу, що підтверджується даними хімічного аналізу (рис. 6) і візуальною оцінкою склопокриття. На рис. 5, б білим колом виділена область з підвищеним вмістом оксиду вісмуту.

водостійкості та питомого електричного опору стекл сприяє введення до складу добавок оксиду міді та діоксиду цирконію. При цьому необхідне розтікання та міцне зчеплення емальпокриття з алюмінієм досягається введенням до складу оксиду вісмуту та міді. В результаті проведених досліджень встановлено, що в емалі електротехнічного призначення для забезпечення необхідних характеристик за водостійкістю, ТКЛР, ТПР, електроопором та міцністю зчеплення повинні бути присутні не більше 3 мас.ч. оксиду (II) міді, до 1 мас.ч. діоксиду (IV) цирконію, а також до 4 мас.ч. оксиду (III) вісмуту понад 100 мас. частин скла відповідно.

Голєус В.І. – професор, д.т.н., проректор з науково-педагогічної роботи, завідувачий кафедрою хімічної технології кераміки та скла;
Салєй А.А. – к.т.н., асистент кафедри хімічної технології в'язучих матеріалів.

Висновок

Встановлено, що найбільшою мірою підвищенню

- [1] Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.И. Белый, В.А. Гузий, Ю.К. Казанов, Технология эмали и защитных покрытий (НТУ «ХПИ», ЮРГТУ (НПИ), Харьков, Новочеркасск, 2003).
- [2] А.А. Аппен, Температурустойчивые неорганические покрытия (Химия, Ленинград, 1976).
- [3] В.В. Варгин, Эмалирование металлических изделий (Машгиз, Москва, 1972).
- [4] Пат. 2036868 С1 Российская Федерация, МПК⁶ С 03 С 8/24, С 03 С 3/072. Стекло преимущественно для изоляции алюминиевой проводниковой разводки [Текст] / А.И. Ермолаева, Н.И. Кошелев, А.Н. Ивлюшкин; заявитель и патентообладатель Московский институт электронной техники. – № 5058478/33; заявл. 11.08.92; опубл. 09.06.95, Бюл. № 16.
- [5] А.с. 1119990 А СССР, МКИ³ С 03 С 7/08. Эмаль [Текст] / И.А. Шуц, Г.П. Седмале, У.Я. Седмалис, С.П. Климанский (СССР). – № 3571784/29–33; заявл. 04.04.83; опубл. 23.10.84, Бюл. № 39.
- [6] В.В. Варгин, Е.П. Антонов, Л.П. Гуторова, Технология эмали и эмалирования металлов (Госстройиздат, Москва, 1958).
- [7] А. Петцольд, Эмаль и эмалирование (Металлургия, Москва, 1990).
- [8] А. Петцольд, Эмаль (Металлургиздат, Москва, 1958).

- [9] Б. Роус, Стекло в электронике (Советское радио, Москва, 1969).
- [10] О.В. Мазурин, А.С. Тотеш, М.В. Стрельцина, Т.П. Швайко-Швайковская, Тепловое расширение стекла (Наука, Ленинград, 1969).
- [11] С.І. Дяківський, Т.Б. Жеплинський, Й.М. Яцишин, Термічне оброблення і напруження у склі (Видавництво НУ "Львівська політехніка", Львів, 2003).
- [12] В.И. Голеус, Т.Ф. Шульга, Вісник НТУ «ХП» 22(14), (2009) (doi: <http://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/30709>)
- [13] Ан. А. Салей, Т. Ф. Шульга, В. І. Голеус, Международная научно-техническая конференция «Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» (ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ, 2013). С. 101.
- [14] А.А. Аппен, Химия стекла (Химия, Ленинград, 1974).

V. Goleus, A. Salei

Effect of Transition Metals Oxide Additives on the Properties of Mixed-Alkali Glass for Electric Insulating Coatings on Aluminum

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, 49000, Ukraine, udhtu@udhtu.edu.ua

In order to reduce the cost of the thick-film technology of microcircuits and heating elements, as well as to expand its areas of use, it became necessary to expand the range of materials that, along with ceramics and steel, can also be used as substrates for these products. One of these advanced materials is aluminum. Enamels for aluminum should be subjected to roasting at relatively low temperatures, and therefore contain an increased amount of alkali metal oxides in their composition, which causes low values of chemical resistance and volume of electrical resistivity. Electrically insulated coatings on metals are subjected to repeated heating and cooling while their produce and use, which promotes the creation of temperature stresses in the coating and leads to their chipping. Therefore, in order to improve the water resistance and adhesion strength of electrical insulation coatings on aluminum, CuO, ZrO₂ and Bi₂O₃ additives were examined. There was found an increase in water resistance with a simultaneous increase in the adhesion strength of the enamel coating with an aluminum substrate with the addition of not more than 3 pts. wt. of copper oxide (II), up to 1 pts. wt. of zirconium oxide (IV), and up to 4 pts. wt. of bismuth oxide (III) w.r.t. 100 pts. wt. of glass.

Keywords: enamels on aluminum, water resistance, electrical insulating coatings, contact layer, flowability, adhesion strength.