

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ВЫСШЕЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ
“УКРАИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ”

На правах рукописи

САЛЕЙ АНДРЕЙ АРКАДЬЕВИЧ

УДК 666.11.01+666.293

**СТЕКЛОЭМАЛЕВЫЕ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ
ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЦВЕТНЫХ
МЕТАЛЛОВ**

05.17.11 – Технология тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
Голеус Виктор Иванович,
доктор технических наук, профессор

Днепропетровск – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
РАЗДЕЛ 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1 Составы, свойства и особенности технологии электроизоляционных покрытий на алюминии и меди.....	11
1.2 Алюминиевые и медные сплавы, технологические особенности получения электроизоляционных эмалевых покрытий на них.....	22
1.3 Зависимость свойств боросиликатных стекол и их расплавов от химического состава.....	24
1.4 Выводы по литературному обзору и выбор направления исследований.....	29
РАЗДЕЛ 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕНЯЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	32
2.1 Сырьевые материалы, варка стекол и изготовление образцов.....	32
2.2 Определение физико-химических свойств стекол, стеклокристаллических материалов и характера формирования покрытий	33
РАЗДЕЛ 3 РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ОТ ИХ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ.....	35
3.1 Температурный ход вязкости расплавленных стекол и методы расчета вязкости	35
3.2 Разработка математической модели, которая описывает зависимость вязкости боросиликатных расплавов от их состава и температуры.....	38
3.3 Разработка математической модели, которая описывает зависимость низкотемпературной вязкости боросиликатных стекол от их химического состава и температуры.....	41
3.4 Выводы по разделу.....	45

РАЗДЕЛ 4 ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ АЛЮМИНИЯ.....	46
4.1 Исследование процессов, протекающих при формировании стеклоэмалевых покрытий на алюминии	46
4.2 Выбор базовых составов боросиликатных стекол для получения электроизоляционных покрытий на алюминии	54
4.3 Подготовка поверхности алюминия перед эмалированием, приготовление паст для трафаретной печати, их нанесение и обжиг	67
4.4 Исследование добавок различных оксидов на свойства полищелочного стекла.....	68
4.5 Оптимизация состава стеклофритт для получения электроизоляционных покрытий на алюминии.....	73
4.6 Исследование свойств покрытий на основе некристаллизующихся стекол.....	80
4.7 Исследование свойств покрытий на основе кристаллизующихся стекол.....	86
4.8 Выводы по разделу.....	89
РАЗДЕЛ 5 РАЗРАБОТКА ОСНОВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕДИ.....	91
5.1 Выбор составов эмалей для получения электроизоляционных покрытий на меди.....	91
5.2 Исследование свойств стеклокристаллических материалов на основе щелочесодержащих и бесщелочных стекол.....	96
5.3 Приготовление суспензий и подготовка меди под электрофоретическое нанесение.....	98
5.4 Подбор режимов электрофоретического нанесения покрытий на основе щелочесодержащих и бесщелочных составов.....	99

5.5 Изучение влияния способа нанесения на механизм формирования покрытий на меди.....	100
5.6 Выводы по разделу.....	103
РАЗДЕЛ 6 ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ	
ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ	
ДЛЯ АЛЮМИНИЯ.....	105
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	109
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	112
Приложение А. Программа для расчета оптимального состава стекла с заданным комплексом свойств.....	129
Приложение Б. Акт про проведення виробничих випробувань електроізоляційних склокристалічних покріттів на підкладках з алюмінію для використання при виробництві токопровідних плівкових елементів електротехнічних пристройів.....	133
Приложение В. Технологічна інструкція на виготовлення електроізоляційних покріттів на алюмінії.....	137
Приложение Г. Довідка про впровадження матеріалів дисертаційної роботи в практику навчального процесу.....	142

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В производстве изделий из черных и цветных металлов широко применяются защитно-декоративные стеклоэмалевые покрытия, основным назначением которых является защита изделий от коррозии.

Учитывая, что стекло является диэлектриком, а также имеет высокие показатели механических, теплофизических и других свойств, то стеклоэмали могут иметь также и другое функциональное назначение.

Так, например, при изготовлении стальных подложек для толстопленочных микросхем или пленочных нагревательных элементов в качестве электроизоляционных покрытий используют стекло- и стеклокристаллические материалы. Учитывая, что сталь является более теплопроводным материалом чем керамики, то это обуславливает соответственно и определенные преимущества стальных подложек в сравнении с их керамическими аналогами.

С целью удешевления толстопленочной технологии микросхем и нагревательных элементов, а также с целью расширения областей ее применения возникла потребность в расширении круга материалов, которые наряду с керамикой и сталью могут также использоваться в качестве подложек для указанных изделий. Одним из таких перспективных материалов является алюминий, который характеризуется значительно большей теплопроводностью, чем сталь. Однако технология получения электроизоляционных стеклоэмалевых покрытий на алюминии в сравнении с технологией получения подобных покрытий на стали еще недостаточно разработана. Связано это с тем, что стеклоэмали для алюминия должны быть более легкоплавкими, чем для стали и поэтому содержать в своем составе значительно большее количество щелочных оксидов. Последнее значительно усложняет решение компромиссной задачи, которая направлена на разработку химического состава легкоплавкого стеклопокрытия с высокими показателями электроизоляционных свойств.

Кроме алюминия в производстве электротехнических изделий широко используется также медь, изделия из которой часто эксплуатируются при

повышенных температурах. В связи с тем, что медь также, как и алюминий, имеет относительно невысокую температуру плавления, то электроизоляционные покрытия на медных изделиях должны, так же как и на алюминиевых изделиях, обжигаться при относительно невысоких температурах ($750\text{-}800^{\circ}\text{C}$), но при этом характеризоваться также и достаточно высокой теплостойкостью. Составов эмалей для меди, которые удовлетворяли бы указанным условиям, разработано еще не достаточно.

В связи с этим разработка составов электроизоляционных стеклоэмалевых и стеклокристаллических покрытий, а также технологических параметров их получения на алюминии и меди является актуальной научно-исследовательской работой, которая направлена на решение важной прикладной научно-технической задачи.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа выполнена в соответствии с научными направлениями кафедры химической технологии керамики и стекла ГВУЗ "Украинский государственный химико-технологический университет" Министерства образования и науки Украины, а также согласно государственно-бюджетных тем: Д.Р. 0112U002059 "Научные основы разработки новых стекол и эмалевых покрытий" и Д.Р. 0114U002486 "Научные основы технологии новых стекломатериалов и стеклопокрытий антикоррозийного и электротехнического назначения", в которых соискатель был исполнителем отдельных этапов.

Цель работы и задачи исследования. Целью диссертационной работы является разработка составов и основных технологических параметров получения электроизоляционных стеклоэмалевых и стеклокристаллических покрытий на изделиях из алюминия и меди.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- для обоснованного выбора базовой оксидной системы для разработки составов стекло- и стеклокристаллических покрытий на алюминии и меди разработать математические модели, которые описывают зависимость вязкости многокомпонентных боросиликатных стекол от их состава и температуры;

- исследовать взаимосвязь между составом, технологическими свойствами эмалевого расплава и основными стадиями формирования покрытий на алюминии;
- исследовать закономерности изменения технологических и эксплуатационных свойства многокомпонентных боросиликатных стекол и их расплавов и обосновать выбор оптимальных составов стеклофритт для получения электроизоляционных стеклоэмалей на алюминии;
- провести исследования и разработать основные технологические параметры получения электроизоляционных стеклоэмалевых и стеклокристаллических покрытий на меди;
- провести производственные испытания разработанных составов электроизоляционных покрытий.

Объект исследования – физико-химические процессы направленного синтеза электроизоляционных стеклоэмалевых и стеклокристаллических покрытий на алюминии и меди.

Предмет исследования – взаимосвязь между составом, технологическими свойствами эмалевого расплава и основными технологическими параметрами формирования покрытий на алюминии и меди.

Методы исследования. Для решения поставленных задач использовался комплекс современных методов исследований. Разработка математических моделей для установления взаимосвязи вязкости, температуры и состава многокомпонентных боросиликатных стекол выполнена экспериментально-статистическими методами. Установление результатов исследований осуществлялось с применением рентгенофазового и комплексного термического анализов, растровой электронной и оптической микроскопии, дилатометрии, тераометрии, а также в соответствии с методиками, изложенными в действующих стандартах.

Научная новизна полученных результатов диссертационной работы заключается в следующем:

- разработан новый метод расчета в зависимости от состава и температуры значений вязкости многокомпонентных боросиликатных стекол, который позволяет

с достаточной точностью проектировать составы эмалей с заданным температурным режимом обжига;

– определены основные закономерности формирования эмалевых покрытий в зависимости от температурно-временных условий их обжига, на основе которых сформулированы требования к значениям свойств стеклофритт как основы для получения бездефектных покрытий на алюминии; отмечено, что сплошность и дефектность эмалевых покрытий на алюминии зависит от количества трещин-разрывов, которые образуются в начальный период обжига при температуре ниже температуры начала размягчения стекла;

– установлены закономерности изменения технологических и эксплуатационных свойств многокомпонентных боросиликатных стекол и расплавов в зависимости от их состава и температуры, на основе которых обоснованный выбор оптимальных составов стеклофритт для получения бессвинцовых электроизоляционных покрытий на алюминиевых подложках для толстопленочных микросхем и нагревателей;

– доказано, что электроизоляционные эмалевые покрытия на меди с температурой размягчения выше 600^0C могут быть получены электрофоретическим осаждением из неводных суспензий некристаллизующихся стекол в оксидной системе $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Практическое значение полученных результатов. В результате проведения теоретических и экспериментальных исследований разработаны составы стекло- и стеклокристаллических покрытий по алюминию и меди, свойства которых соответствуют электроизоляционным материалам.

Электроизоляционные стеклокристаллические покрытия для алюминия на основе разработанного стекла прошли испытания и рекомендованы к внедрению в производство пленочных электронагревателей и светодиодных панелей на предприятии ТОВ «Агромат-Декор».

Теоретические и экспериментальные исследования, а также методологические разработки, изложенные в диссертации, внедрены в учебный процесс при изложении дисциплин в рамках специализации "Химическая технология стекла и

эмалей" при подготовке студентов по специальности 7 (8). 05130154 "Химические технологии тугоплавких и силикатных материалов".

Разработана технологическая инструкция на изготовление электроизоляционных покрытий на алюминии.

Техническая новизна принятых в диссертационной работе решений подтверждена патентами Украины на изобретение (№ 106166, № 106167).

Личный вклад соискателя заключается в:

- анализе патентов и научно-технической литературы по теме диссертационной работы;
- непосредственном участии в постановке цели и решении задач;
- изготовлении нагревательной приставки под оптический бинокулярный микроскоп МБС-10 и установлении механизмов формирования покрытий на алюминии и меди;
- определении физико-химических свойств стекол и стеклокристаллических материалов на их основе;
- анализе полученных результатов и формулировке выводов;
- участие в производственных испытаниях разработанных стеклокристаллических покрытий.

Вклад соавторов совместных публикаций заключается в научном руководстве, участии в экспериментальных исследованиях, обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций и докладов по результатам исследований.

Апробация результатов диссертации. Основные положения диссертационной работы обнародованы на: IV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии (Киев, 2012); Всеукраинском конкурсе студенческих научных работ по направлению "Химические технологии" (Днепропетровск, 2012); VI Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Химия и современные технологии" (Днепропетровск, 2013); Международной научно-технической конференции "Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов" (Днепропетровск, 2013);

Международной научно-технической конференции "Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности" (Харьков, 2013, 2014); Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых посвященной 85-летию ГВУЗ УГХТУ (Днепропетровск, 2015)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 работ, в том числе четыре статьи из них: 3 – опубликовано в специализированных научных изданиях Украины и 1 – в зарубежном периодическом научном издании, получено два патента Украины, 7 тезисов докладов по материалам конференций.

РАЗДЕЛ 1

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Составы, свойства и особенности технологии электроизоляционных покрытий на алюминии и меди

В производстве алюминиевых и медных изделий электротехнического назначения применяют электроизолирующие покрытия из различных материалов. В зависимости от условий службы изделий основу этих материалов составляют вещества органического либо неорганического происхождения. В связи с тем, что указанные изделия в процессе службы могут испытывать воздействие повышенных температур, то покрытия на них, наряду с высокими электроизоляционными свойствами, должны характеризоваться также достаточно высокой тепло- и жаростойкостью.

В качестве электроизолирующих покрытий, выдерживающих повышенные тепловые нагрузки, в настоящее время, используются полиамидные, фторопластовые, кремнийорганические, стеклоэмалевые и комбинированные покрытия [1]. Однако каждому из вышеперечисленных типов покрытий присущи определенные недостатки. Фторопластовые и кремнийорганические покрытия подвергаются термодеструкции в интервале температур 250-300⁰С и 550-600⁰С, соответственно, и становятся непригодными для практического применения [2]. Основные недостатки термоизолирующего материала состоят не только в их термодеструктивных явлениях при работе, но и выделении вредных веществ. Так, например, эпоксидная смола при разогреве ее до 350⁰С выделяет формальдегид и метилизоцианат – особо опасные вещества для человека [3].

Большой устойчивостью к действию высоких температур (до 800⁰С) характеризуются стеклоэмалевые и стеклокристаллические покрытия. Наибольшей жаростойкостью отличаются бесщелочные покрытия, наименьшей – покрытия, содержащие в своем составе значительное количество оксидов щелочных металлов. Электроизоляционные свойства указанных покрытий зависят

от электропроводности исходного стекла, а также от наличия в покрытии пузырьков, уколов и других дефектов, которые нарушают их сплошность [4].

Оксидные стекла и стеклокристаллические материалы на их основе являются диэлектриками, в которых основными переносчиками электрического заряда являются щелочные ионы [4]. Поэтому уменьшение содержания в силикатных и боросиликатных стеклах оксидов щелочных металлов способствует повышению значений температуры устойчивости диэлектрика (Тк-100) до 600⁰С и более высокой температуры.

Дефектность и, соответственно, электрическая прочность покрытий зависит от значений вязкости и поверхностного натяжения эмалевого расплава при температурах формирования покрытий, а также от его смачивающей способности поверхности металлической подложки [5]. Указанная способность в значительной степени зависит от физических и химических процессов, которые протекают при обжиге покрытий на границе раздела эмалевый расплав-металл. Следует отметить, что эти процессы изучены, на наш взгляд, еще не достаточно полно.

Стеклоэмалевые покрытия с наименьшим количеством дефектов могут быть получены при условии, что при температурах их обжига вязкость стеклорасплава должна быть равна 1000-4000 П, а значение поверхностного натяжения – менее 300·10⁻³ Н/м. Кроме того, значения пробивного напряжения покрытий существенно зависят от способа его нанесения, который обеспечивает получение дообжиговых покрытий с максимально возможной плотностью [4]. Такие покрытия могут быть получены методом трафаретной печати с использованием паст на основе порошков стекла и органического связующего или электрофоретическим осаждением из водных или других суспензий.

Указанные способы нанесения покрытий широко используются в производстве эмалированных стальных изделий электротехнического назначения, в частности, при производстве стальных подложек для гибридных интегральных схем (ГИС) и пленочных электрических нагревателей (ПЭН). Перспективным является применение при производстве указанных изделий также и алюминиевых подложек с электроизоляционными покрытиями. Такие изделия с технической и

экономической точки зрения целесообразно применять при производстве маломощных пленочных нагревателей и в массовом производстве различных электронных приборов широкого потребления (рис. 1.1).

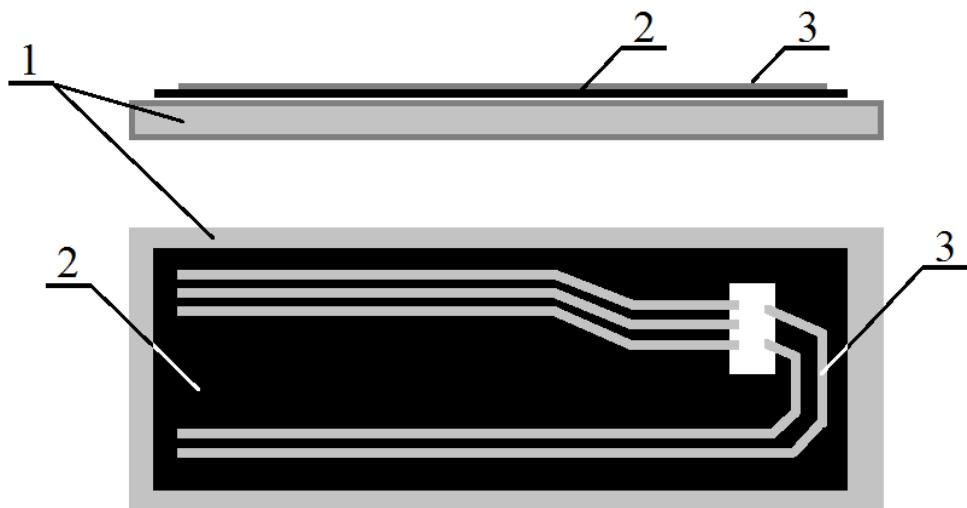


Рисунок 1.1 – Принципиальная схема пленочного нагревательного элемента на металлической подложке: 1 – металлическая подложка; 2 – электроизоляционное покрытие; 3 – пленочная проводниковая дорожка

К эмалевым покрытиям пленочных нагревателей, кроме антакоррозийных и декоративных свойств, предъявляют также дополнительные требования к их эксплуатационным характеристикам. К таким характеристикам эмалевых покрытий можно отнести повышенные значения по жаростойкости, химической стойкости, электроизоляции и другим свойствам.

Известно [6], что алюминий характеризуется высоким значением ТКЛР ($230 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) и низкой температурой плавления ($\sim 650^0\text{C}$), что предопределяет применение составов стеклопокрытий с температурой формирования на алюминии не более $560\text{-}600^0\text{C}$ и соответствующим значением ТКЛР. Эмали электротехнического назначения для алюминия и его сплавов должны иметь следующие характеристики: температура начала размягчения стекла должна быть не более 300^0C и пробивное напряжение покрытий при 20^0C – не менее 2000 В [7].

По данным патентной литературы составы эмалевых фритт для покрытий на алюминии и их свойства представлены в табл. 1.1 и 1.2.

Таблица 1.1 – Патентные составы эмалевых стеклофритт для алюминия

Таблица 1.2 – Физико-химические свойства стеклофритт для алюминия

Наимено- вание свойств стекол	Свинецсодержащие			Фосфатные				Бессвинцовые силикатные				Цинк- содер- жащая [19]
	[8]	[9]	[10]	[11]	[12]	[13]	[14]	[15]	[16]	[17]	[18]	
ТКЛР· 10^{-7} , К $^{-1}$	82,0	120,0	157,5	163,5	–	195,0	224,0	158,0	144,0	–	145,0	245,0
ТНР, $^{\circ}$ С	425	–	–	320	–	368	284	–	–	364	420	350
Удельное электро- сопротив- ление, ρ , Ом·см	$\rho_{20} = 10^{12,0}$	$\rho_{300} = 10^{11,0}$	$\rho_{150} = 10^{12,0}$	$\rho_{200} = 10^{8,9}$	$\rho_{20} = 10^{13,9}$	–	–	$\rho_{100} = 10^{9,8}$	$\rho_{200} = 10^{9,3}$	$\rho_{200} = 10^{9,3}$	$\rho_{200} = 10^{11,0}$	–

Самыми распространенными в технологии эмалирования алюминия являются свинецсодержащие стекла, которые являются наиболее легкоплавкими (температура начала размягчения (ТНР) равна 280-425 $^{\circ}$ С) [20-23]. Основой получения этих стеклофритт является боросиликатная оксидная система, которая содержит также поверхностно-активные компоненты (MoO₃, Bi₂O₃, V₂O₅, TeO₂, F₂), оксиды щелочных (K₂O) и щелочеземельных (BaO) металлов [22, 24-27]. Эти компоненты способствуют значительному снижению температуры обжига эмалей и увеличению их ТКЛР до 170·10 $^{-7}$ К $^{-1}$ [23, 28, 29]. Данные эмали характеризуются относительно высокой химической устойчивостью [22]. В свинцово-силикатных стеклах с увеличением содержания PbO и температурного режима обработки электрическая проводимость возрастает [30]. В общем случае, при замещении щелочных металлов на PbO и CdO происходит уменьшение проводимости [31]. Однако для эмалей электротехнического назначения оксид свинца является нежелательным компонентом, т.к. при взаимодействии с проводниковой пастой возможно его восстановление до металлического свинца, что приводит к снижению электрической прочности покрытия.

Кроме свинецсодержащих эмалей для эмалирования алюминия применяют также фосфатные эмали. Эти эмали имеют температуру начала размягчения около 320 $^{\circ}$ С, что значительно ниже температуры плавления алюминия, а также обладают сравнительно высоким коэффициентом теплового расширения, приближающимся к коэффициенту теплового расширения алюминия [21].

Возможность достижения такой низкой температуры размягчения и высокого ТКЛР объясняется преимущественным содержанием в составах этих эмалей оксида фосфора, оксидов щелочных металлов, оксида свинца либо соединений фтора [13, 32-39]. Несмотря на все вышеперечисленные характеристики, фосфатные стекла характеризуются основным недостатком – небольшой химической стойкостью и для некоторых составов гигроскопичностью, что затрудняет их широкое применение. Повышение антикоррозийных характеристик возможно при значительном содержании Al_2O_3 либо при равных эквимолярных соотношениях P_2O_5 и щелочеземельных оксидов [40].

Фосфоросиликатные стекла обладают значительной электропроводностью, которая объясняется поглощением стеклом воды из воздуха [41]. Щелоче- и щелочеземельно-фосфатные стекла способны к уменьшению электропроводности, при этом щелочеземельные оксиды в большей степени влияют на увеличение диэлектрических свойств, что связано с увеличением прочности связи между фосфором и соответствующим катионом [42]. В некоторых фосфатных системах встречаются случаи снижения «полищелочного эффекта» или же вовсе отсутствие его проявления [43].

В бессвинцовых силикатных эмалях необходимая вязкость при температуре обжига достигается введением в составы стекол значительного количества оксидов щелочных металлов и борного ангидрида [44, 45]. Исключение из состава оксидов щелочных металлов невозможно из-за того, что они обеспечивают высокие значения ТКЛР эмали и низкую температуру обжига покрытия [46, 47]. Как следует из [44-47], требуемые показатели по химической устойчивости и электросопротивлению возможно достичь правильным подбором количества щелочных оксидов в составе эмали.

Улучшение электрических свойств можно достичь за счет замещения SiO_2 на Al_2O_3 , а также замещения оксидов щелочных, щелочеземельных металлов на оксиды с более крупными по радиусу катионами (K^{1+} , Ba^{2+}) [48]. Однако определяющую роль в смешанных щелочных и щелочеземельных системах играют оксиды щелочных металлов [49]. Электропроводность силикатных стекол

зависит, в первую очередь, от концентрации щелочных компонентов, от их подвижности [50], а в бесщелочных системах – от наличия в составе OH^- -ионов [51]. Но при одновременном присутствии в составе стекол двух катионов щелочных металлов электропроводность стекол резко снижается по сравнению с электропроводностью стекол соответствующих моносистем [48], что является следствием проявления так называемого «полищелочного эффекта».

Также необходимо отметить, что в силикатных стеклах снижение значения электропроводности происходит в ряду $\text{ZnO} \rightarrow \text{CdO} \rightarrow \text{SrO} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{BaO}$ [52]. Авторами [53] установлено, что применение марганцевых стекол в составе резистивных композиций позволяет увеличить значение электросопротивления, причем введение в их состав диоксида титана повышает указанную электрофизическую характеристику. В марганецсодержащих щелочных стеклах снижение электросопротивления наблюдается в ряду $\text{K}^{1+} \rightarrow \text{Na}^{1+} \rightarrow \text{Li}^{1+}$ [54].

Известны бессвинцовые составы для эмалирования алюминия [55, 56], в которых оксид свинца заменен на оксиды цинка и висмута (фирма «Drankenfeld Colors» США). Недостатком цинксодержащей эмали для алюминия является пониженное значение химстойкости [57], а висмутсодержащей – высокая стоимость. Одновременное присутствие поверхностно-активных оксидов, щелочных и щелочеземельных металлов придает данным стеклам требуемые характеристики по ТКЛР (до $185 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) и легкоплавкости (ТНР до 350^0C) [58]. По относительной степени воздействия на увеличение диэлектрической постоянной катионы располагаются в следующем порядке: $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ [59]. Для стекол висмуто-боратных и висмуто-силикатных систем характерны высокие значения диэлектрической постоянной (не чувствительны к изменению частоты в диапазоне от 10^2 до 10^6 Гц) и довольно низкие диэлектрические потери, несопоставимые со стеклами свинцово-боратного состава. В стеклах, содержащих в своем составе оксид висмута, происходит снижение проводимости [59] и повышение диэлектрической постоянной, причем с уменьшением содержания бората висмута тангенс угла диэлектрических потерь возрастает [60].

Кроме известных составов, которые используются для эмалирования алюминия, возможны и другие нетипичные составы, соответствующие требуемым значениям температуры начала размягчения и температурного коэффициента линейного расширения.

К таковым относятся теллур- и бериллийсодержащие стекла [61, 62], возможность применения которых, ограничивается их стоимостью и высокой токсичностью. Известны составы теллурсодержащих стекол [63-67], которые характеризуются дилатометрической температурой начала размягчения, равной $230\text{-}300^{\circ}\text{C}$, и термическим коэффициентом линейного расширения $(150\text{-}240)\cdot10^{-7}\text{ K}^{-1}$. Присутствие в составе теллурсодержащих стекол таких модифицирующих оксидов, как ZnO , способствует повышению удельного электрического сопротивления до $10^{11}\text{ Ом}\cdot\text{см}$ [68].

Фторсодержащие стекла на основе BeF_2 [61], а также талиевые стекла [21] являются перспективными стеклоосновами, обеспечивающими низкую температуру начала размягчения, равную $160\text{-}260^{\circ}\text{C}$, и высокий коэффициент линейного расширения $((220\text{-}250)\cdot10^{-7}\text{ K}^{-1})$, необходимые для обеспечения качественного покрытия на алюминии. Однако указанные составы стекол обладают сравнительно малой водоустойчивостью, ограничивающей их применение [61, 69, 70]. Все фторидные системы электропроводны за счет высокой подвижности ионов фтора [71], и даже свинецсодержащие стекла, содержащие фтор, отличаются довольно низкими значениями электросопротивления. Авторами [72] установлено, что действие щелочных фторидов и фторидов двухвалентных металлов, в общем случае, приводит к падению электротехнических свойств.

Эмалирование меди в настоящее время широко используется в производстве изделий художественного и технического назначения [73, 74]. Так, при производстве медных индукторов (рис. 1.2) для повышения их срока службы необходимо предотвратить образование окалины на поверхности и прогорание, а также исключение возможности "замыкания" индуктора на корпус закаливаемых деталей при их соприкосновении. Наиболее эффективный и технологичный

способ их защиты от указанных воздействий – применение стеклоэмалевых покрытий с повышенной термостойкостью.

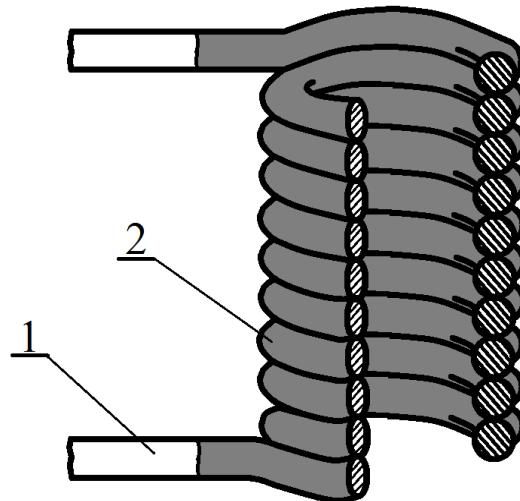


Рисунок 1.2 – Медный индуктор: 1 – медная спираль; 2 – электроизоляционное покрытие

Медные индукторы используются при закалке сложных изделий током высокой частоты, что сопровождается их нагревом до 900^0C . Поэтому электроизоляционные стеклоэмалевые покрытия для них должны иметь достаточно высокую целостность, а значение удельного электрического сопротивления при 300^0C не менее $10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [75]. К тому же желательно, чтобы при температуре обжига ($\sim 800^0\text{C}$) покрытие имело также максимально возможную вязкость (температура размягчения более 600^0C). Согласование температурного коэффициента линейного расширения покрытия и меди ($160 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) [6] является важным фактором при создании стеклокристаллического покрытия, формирование которого происходит при температуре незначительно отличающейся от температуры его службы. В этом заключается важнейшая технологическая особенность таких покрытий, способных образовывать ситалловую структуру [76], обеспечивающую улучшение эксплуатационных характеристик защитных слоев покрытия.

Отечественные и зарубежные патентные составы эмалевых фритт для покрытий на меди и их свойства представлены в табл. 1.3 и 1.4.

Таблица 1.3 – Патентные составы эмалевых стеклофритт для меди

Таблица 1.4 – Физико-химические свойства стеклофритт для меди

Наимено- вание свойств стекол	Свинецсодержащие			Щелоче- боросиликатные		Барийсодержащие		Фосфатные		
	[73]	[77]	[78]	[79]	[80]	[81]	[82]	[83]	[84]	[85]
ТКЛР·10 ⁻⁷ , К ⁻¹	128	145	160	130	125	116	115	130	129	159
ТНР, °С	–	400	–	400	495	595	670	435	–	422

Согласно составам, приведенным в табл. 1.3, наиболее распространенные эмали для меди содержат в своем составе оксид свинца, который обеспечивает согласованные показатели ТКЛР с медью, а также обладает удовлетворительными значениями удельного электросопротивления (табл. 1.4). В бессвинцовых эмалях с целью сохранения необходимого значения ТКЛР в составы стекол вводят оксиды щелочных металлов, что предопределяет низкие значения термостойкости и срока службы [86]. Также в качестве бессвинцовых эмалей используют многокомпонентные боросиликатные составы, которые включают в себе оксиды двухвалентных металлов, в частности, оксид бария. Такие эмали имеют более высокую температуру обжига, но по химстойкости, электроизоляционным свойствам, твердости, плотности и жаростойкости значительно лучше многих свинцовых и щелочеборосиликатных составов [87-89].

Фосфатные стекла, согласно [86] не отвечают требованиям, предъявляемым к электроизоляционным термостойким покрытиям на меди.

Основным требованием к электроизоляционному материалу является низкая пористость, а значит высокая плотность структуры, а это, по мнению авторов [90], достигается путем составления композиций из порошка легкоплавкого стекла и тугоплавкого наполнителя. В качестве такового могут применяться различные кристаллические модификации SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , TiO_2 [76].

Стекла, которые могут быть пригодны в качестве электроизоляционных эмалей для алюминия и меди, имеют ряд недостатков, которые связаны как с

эксплуатационными характеристиками (низкая водоустойчивость), так и технологическими свойствами (несовместимость коэффициента расширения металлической основы и покрытия). Первый недостаток может быть частично или полностью ликвидирован правильным подбором химического состава стекла, а второй – скомпенсирован вязкой податливостью алюминия и меди при температурах формирования покрытия [91] и необходимостью применения специальных методов их нанесения (трафаретная печать, электрофорез).

1.2 Алюминиевые и медные сплавы, технологические особенности получения электроизоляционных эмалевых покрытий на них

В Украине под эмалирование используют технический листовой алюминий марок А00, А0-А3, а за рубежом – марки Al99,5 – Al99,8, содержащие 0,2-1 мас.% примесей меди, железа, кремния, цинка, титана и марганца, а также литейные и деформируемые сплавы алюминия с указанными металлами [6]. К сплавам алюминия электротехнического назначения, которые пригодны для эмалирования, относят марки А7Е, А5Е, АД0 [92].

Примеси марганца и железа в составе алюминия, превышающие данные ограничения, способствуют ухудшению эмалируемости поверхности металла, особенно по порошково-обжиговой технологии [6].

Медь электротехнического назначения обладает высокой коррозионной стойкостью и технологичностью, обуславливающей ее широкое применение в промышленности как в чистом виде, так и виде сплавов. Все примеси, растворенные в твердой меди, снижают ее электропроводность. Поэтому к технической меди предъявляют жесткие требования не только по ограничению содержания отдельных элементов, но и к суммарному их количеству в металле. Особенно высокие требования предъявляют к маркам меди, используемым в электронной технике, вследствие ее разогрева при работе. При нагреве медь окисляется вследствие взаимодействия с кислородом воздуха, образуя в зависимости от температуры оксиды CuO и Cu_2O . При низких температурах (до 100°C) на поверхности меди

образуется пленка оксида меди (CuO) черного цвета. При более высоких температурах (до 600°C) скорость окисления возрастает и образуется плотная пленка оксида Cu_2O красного цвета [93].

Среди медных сплавов наибольшее распространение в промышленности получили латуни благодаря сочетанию высоких механических и технологических свойств. По сравнению с медью латуни обладают более высокой прочностью, коррозионной стойкостью, лучшими литейными качествами, имеют более высокую температуру рекристаллизации. Они являются наиболее дешевыми медными сплавами [94]. Из представленных ниже медных сплавов (латуней) эмалируют только специальный томпак для эмалирования марок Л96, Л90 и Л80 [93].

Латуни электротехнического назначения с количеством примеси цинка выше 20 мас.% снижает температуру эксплуатации данного металла в агрессивных термоусловиях (до 950°C) и приводят к неизбежным негативным деформационным явлениям [95].

Химический состав основных марок алюминия и меди, предназначенных для эмалирования приведен в табл. 1.5.

Таблица 1.5 – Химический состав электротехнических алюминиевых и медных сплавов, которые подвергаются эмалированию (ГОСТ 11069-2001, ГОСТ 4784-97 и ГОСТ 15527-70)

Марка сплава	Содержание основного вещества и примесей, мас.%										
	Al	Cu	Fe	Si	Pb	P	Zn	Ti	Mn	Mg	Прочие
A0	>99,0	<0,050	-	<0,950	-	-	<0,100	<0,020	<0,050	<0,050	<0,030
A7E	>99,7	<0,010	<0,200	<0,080	-	-	<0,040	<0,010	-	<0,020	<0,020
A5E	>99,5	<0,020	0,180-0,350	<0,100	-	-	<0,040	<0,015	-	<0,030	<0,020
АД0	>99,5	<0,050	<0,400	<0,250	-	-	<0,070	<0,015	<0,050	<0,050	<0,030
Л96	-	95,0-97,0	<0,100	-	<0,030	<0,010	2,7-4,8	-	-	-	<0,007
Л90	-	88,0-91,0	<0,100	-	<0,030	<0,010	8,8-12,0	-	-	-	<0,007
Л80	-	79,0-81,0	<0,100	-	<0,030	<0,010	18,7-21,0	-	-	-	<0,007

Качество и свойства электроизоляционных покрытий на данных металлах во многом зависит не только от содержания примесей в самом металле, но также и от

согласования технологических свойств самого стеклопокрытия и особенностей его получения. Применяемый метод получения должен обеспечить бездефектное и плотное покрытие с заданной и равной толщиной по всей поверхности. В противном случае возможен перепад температур на поверхности ПЭН или индуктора, что приводит к ускоренному выходу их из строя [96]. При разработке покрытий по порошково-обжиговой либо шликерно-обжиговой технологии следует особое внимание обращать на ряд технологических свойств стекол, к которым следует отнести вязкость и поверхностное натяжение, а также температурный коэффициент линейного расширения.

1.3 Зависимость свойств боросиликатных стекол и их расплавов от химического состава

На практике для характеристики зависимости свойств стекол от их химического состава используют диаграммы "состав-свойство". Такие диаграммы наиболее удобно использовать для 2-х и 3-х компонентных стекол [97, 98]. Для стекол, содержащих большее количество компонентов, указанные зависимости подают, как правило, в табличном виде.

В настоящее время по результатам многих исследований, которые проводились отечественными и зарубежными учеными, накоплен достаточно большой объем экспериментальных данных о свойствах оксидных стекол разнообразного состава, в частности, силикатных, боратных, боросиликатных и других оксидных систем. Обобщенные данные о свойствах стекол указанных систем сосредоточены в специальной справочной литературе [97, 98] и электронных базах данных, например, таких как Sciglass [99] и Glass Properties [100].

Взаимосвязь свойств многокомпонентных стекол с их составом в химии и технологии стекла принято выражать с помощью аддитивных формул:

$$S = \sum s_i \cdot x_i, \quad (1.1)$$

где S – расчетное значение свойства стекла;

s_i – аддитивные коэффициенты или так называемые парциальные вклады оксидов в значения свойства стекла;
 x_i – содержание оксидов в стекле, мол.% или мас.%.

Указанные аддитивные формулы являются компактной формой обобщенного и количественного описания наиболее общих закономерностей изменения свойств стекол от их состава. Численные значения коэффициентов в этих формулах оценивают степень влияния отдельных компонентов на свойства стекла. Кроме этого аддитивными формулами можно выполнить количественную оценку значений свойств стекла. В настоящее время известно достаточно большое количество аддитивных методов расчета как технологических, так и эксплуатационных свойств эмалей [101-106]. Однако не все они пригодны для использования при разработке многокомпонентных легкоплавких эмалей. Поэтому необходимо проведение исследований, которые направлены на усовершенствование аддитивных методов расчета свойств боросиликатных эмалей.

Парциальные свойства оксидов в многокомпонентных стеклах эффективно можно определить с помощью экспериментально-статистических методов [107]. При разработке расчетных формул этими методами, описывающими зависимость свойств стекол от их состава, применяют принцип, который в химии стекла известен уже давно (еще со времен Винкельмана и Шотта) и который в соответствии с современной научной терминологией называется кибернетическим принципом черного ящика [107]. Согласно этому принципу, не вдаваясь в проблемы внутреннего химического строения стекла, устанавливается статистическая взаимосвязь между его оксидным составом и свойствами. При этом входящими в черный ящик переменными (факторами) принимают содержание компонентов в стекле, а также при необходимости и температуру, а выходящими – значения свойств стекла.

Среди оксидных стекол зависимость их вязкости от состава наиболее полно экспериментально исследовано для силикатных и боросиликатных стекол. Это

обусловлено тем, что указанные стекла имеют наибольшее практическое применение, в том числе и в области эмалирования различных металлов.

Основой большинства эмалей являются стекла в оксидной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. На рис. 1.3-1.6 согласно [99, 100] показано влияние соотношения основных компонентов этих стекол на технологические свойства.

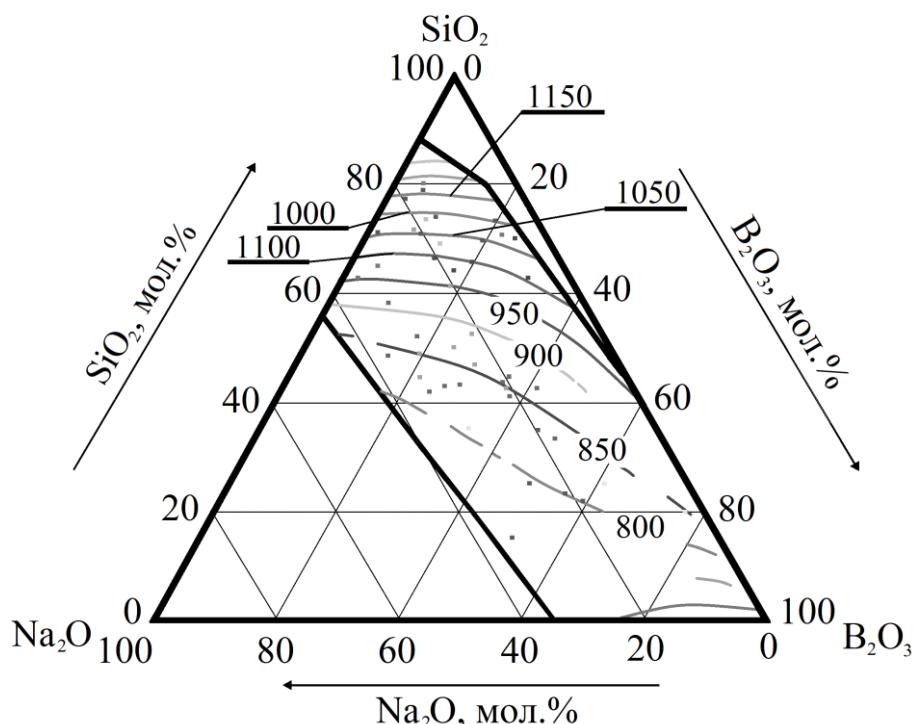


Рисунок 1.3 – Температура, при которой вязкость расплава стекла в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ равна 10^3 П

Как следует из рис. 1.3 зависимость температуры от химического состава при постоянной вязкости в области высоких температур является практически линейной. Однако при низких температурах (рис. 1.4), при которых стекло находится в пластическом состоянии, зависимость его вязкости от химического состава является более сложной и отличается значительным отклонением от правила аддитивности.

Анализ результатов (рис. 1.3), показывает, что боросиликатные эмали с температурой обжига менее 900°C должны содержать в своем составе SiO_2 не более 60 мол.%. Введение в состав таких эмалей до 20 мол.% B_2O_3 способствует снижению их поверхностного натяжения с 0,290 до 0,240 Н/м (рис. 1.5). ТКЛР боросиликатных стекол практически не зависит от содержания борного ангидрида и

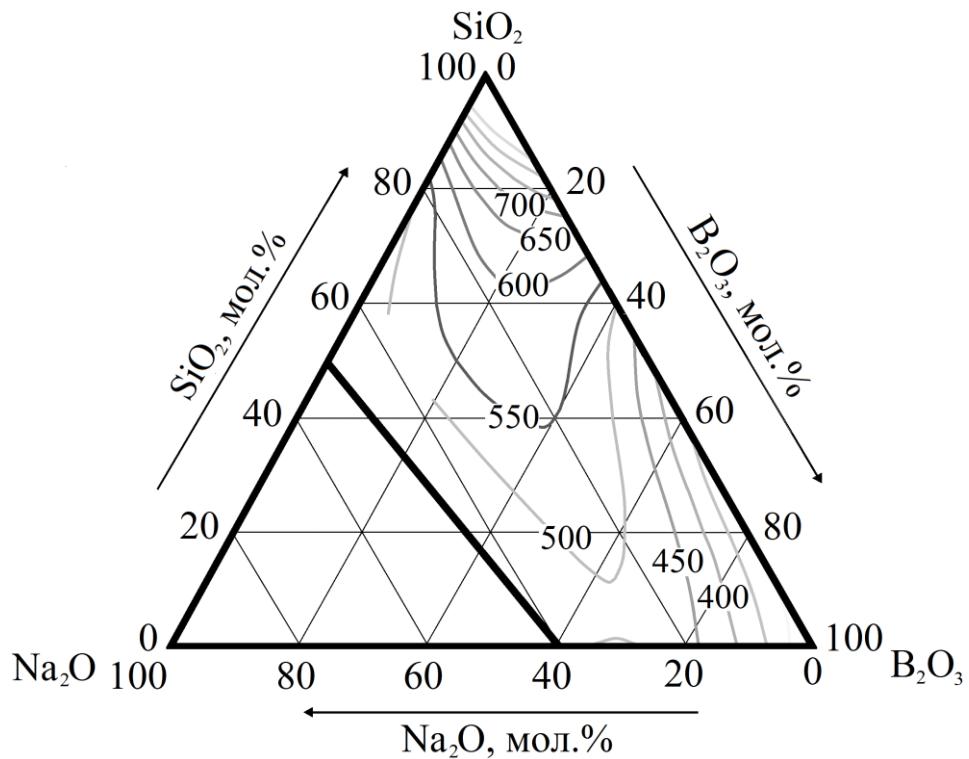


Рисунок 1.4 – Температура, при которой вязкость расплава стекла в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ равна 10^{11} П

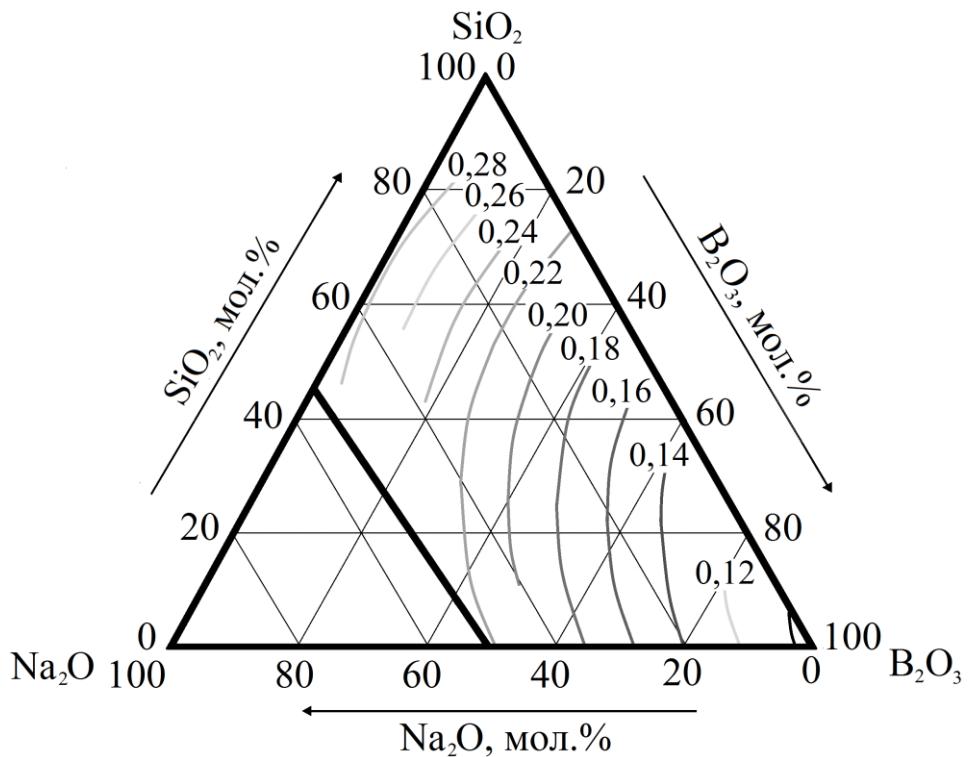


Рисунок 1.5 – Поверхностное натяжение (σ , Н/м) расплава стекла в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в интервале температур $900-1400^{\circ}\text{C}$

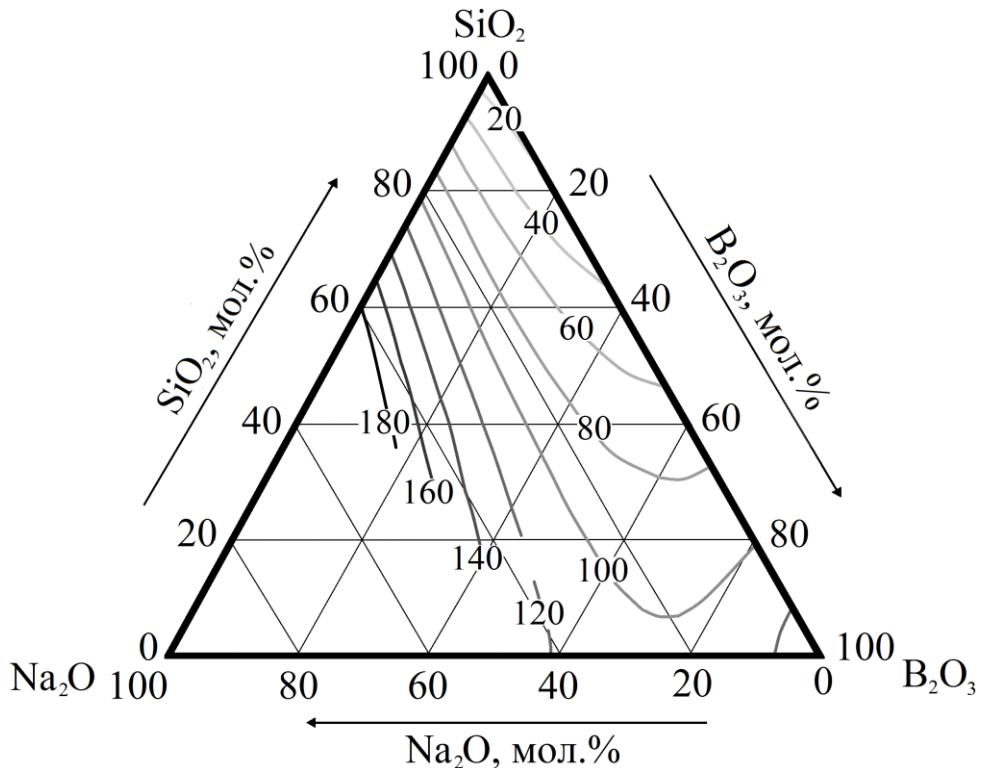


Рисунок 1.6 – Зависимость ТКЛР ($\alpha_{20-400} \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$) стекол в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ от его химического состава

в основном определяется содержанием щелочного оксида (Na_2O). С увеличением содержания в эмалях Na_2O до 40 мол.% ТКЛР их увеличивается с $80 \cdot 10^7$ до $160 \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$ (рис. 1.6).

Таким образом, для получения легкоплавких боросиликатных эмалей с заданным комплексом свойств необходимо, чтобы содержание оксидов находилось в следующих пределах (мол.%): Na_2O 10-40, B_2O_3 20-30, SiO_2 40-60.

Кроме указанных оксидов в состав эмалей могут входить также оксиды щелочных и щелочеземельных металлов, алюминия, титана, железа, марганца, цинка, фосфора, а также фториды и другие компоненты. Оптимальное содержание этих компонентов в составе электроизоляционных эмалей для алюминия можно определить расчетным путем, используя уравнения для оценки как технологических, так и эксплуатационных свойств.

1.4 Выводы по литературному обзору и выбор направления исследований

В производстве алюминиевых и медных изделий электротехнического назначения применяют электроизолирующие покрытия из различных материалов. В связи с тем, что указанные изделия в процессе службы могут испытывать повышенные тепловые нагрузки, покрытия наряду с высокими электроизоляционными свойствами должны характеризоваться также достаточно высокой тепло- и жаростойкостью. К числу таких изделий относятся алюминиевые подложки для маломощных пленочных нагревателей и медные индукторы в электрических печах индукционного нагрева.

Устойчивостью к действию высоких температур (до 800°C) характеризуются стеклоэмалевые и стеклокристаллические покрытия. Наибольшей жаростойкостью отличаются бесщелочные покрытия, наименьшей – покрытия, содержащие в своем составе значительное количество оксидов щелочных металлов.

Электроизоляционные свойства стеклоэмалевых и стеклокристаллических покрытий зависят от электропроводности исходного стекла, а также от наличия в покрытии пузырьков, уколов и других дефектов, которые нарушают их сплошность.

Дефектность и, соответственно, электрическая прочность покрытий зависят от значений вязкости и поверхностного натяжения эмалевого расплава при температурах формирования покрытий, а также от его смачивающей способности поверхности металлической подложки. Указанная способность в значительной степени зависит от физических и химических процессов, которые протекают при обжиге покрытий на границе раздела эмалевый расплав-металл. Однако процессы, которые протекают при формировании покрытий на алюминии, изучены еще не достаточно.

Стеклоэмалевые покрытия с наименьшим количеством дефектов могут быть получены при условии, что при температурах их обжига вязкость стеклорасплава должна находиться в пределах $1000\text{--}4000\text{ }\text{П}$, а значение поверхностного натяжения – менее $300\cdot10^{-3}\text{ Н/м}$.

Электрическая прочность покрытий существенно зависит от способа его нанесения. Для повышения пробивного напряжения покрытий необходимо применять такие способы их нанесения, которые обеспечивают получение дообжиговых покрытий с максимально возможной плотностью. Такие покрытия могут быть получены методом трафаретной печати с использованием паст на основе порошков стекол и органического связующего или электрофоретическим осаждением из водных или других суспензий.

Наиболее перспективной оксидной системой для получения электроизоляционных покрытий на алюминии является система $Me_2O-B_2O_3-SiO_2$ (где $Me - Li, Na, K$). Общее содержание базовых компонентов в таких эмалях находится в пределах 75-85 мол.%. Кроме указанных компонентов в состав эмалей могут входить также оксиды щелочеземельных металлов, алюминия, титана, железа, марганца, цинка, фосфора, а также фториды и другие компоненты. Оптимальное содержание этих компонентов в составе электроизоляционных эмалей для алюминия можно определить расчетным путем, используя уравнения для оценки как технологических, так и эксплуатационных свойств.

Наиболее перспективной оксидной системой для получения электроизоляционных и жаростойких покрытий на меди является бесщелочная система $MeO-B_2O_3-SiO_2$ (где $Me - Mg, Ca, Ba, Zn$).

Исходя из вышеизложенного, целью диссертационной работы является разработка составов и установление основных технологических параметров получения стекло- и стеклокристаллических электроизоляционных покрытий на алюминии и меди, оценка возможности их использования для алюминиевых подложек пленочных микросхем и нагревателей, а также для защиты от окалинообразования медных индукторов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- для обоснованного выбора базовой оксидной системы для разработки составов стекло- и стеклокристаллических покрытий на алюминии и меди разработать математические модели, которые описывают зависимость вязкости многокомпонентных боросиликатных стекол от их состава и температуры;

- исследовать взаимосвязь между составом, технологическими свойствами эмалевого расплава и основными стадиями формирования покрытий на алюминии;
- исследовать закономерности изменения технологических и эксплуатационных свойств многокомпонентных боросиликатных стекол и их расплавов и обосновать выбор оптимальных составов стеклофритт для получения электроизоляционных стеклоэмалей на алюминии;
- провести исследования и разработать основные технологические параметры получения электроизоляционных стеклоэмалевых и стеклокристаллических покрытий на меди;
- провести производственные испытания разработанных составов электроизоляционных покрытий.

РАЗДЕЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕНЯЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Сырьевые материалы, варка стекол и изготовление образцов

Для синтеза исследуемых стекол использовались кварцевый песок, глинозем, соду, мел, доломит и цирконовый концентрат технической чистоты; карбонаты лития, калия, стронция, бария, диоксид титана, оксид магния и тринатрий фосфат марки «ч»; борную кислоту, криолит, двухзамещенный фосфорнокислый кальций, аммоний фосфорнокислый двухзамещенный, оксиды цинка, кобальта (II, III), железа (III), марганца (IV), меди (II), ванадия (V) марки «чда», а также оксид висмута (III) марки «осч».

Варку стекол проводили в шамотных тиглях в электрической печи с силитовыми нагревателями с выдержкой в течение 35-45 мин при температуре 1150-1200⁰С и 1250-1500⁰С эмалей для алюминия и меди, соответственно. Готовность стекла определяли визуальной пробой на нить и «лепешку». Расплавы опытных стекол гранулировали выливанием в холодную воду. Для определения физико-химических свойств стекла из осветленной стекломассы изготавливали образцы-балочки и таблетки методом литья в стальные формы.

Образцы стеклокристаллических материалов для определения физико-химических свойств формовали методом полусухого прессования с использованием в качестве связки изопропилового спирта на гидравлическом прессе ПСУ-10. Обжиг проводили в муфельной электрической печи при температурах 840-860⁰С и 580-600⁰С с выдержкой 15-30 мин для меди и алюминия, соответственно. Направленную кристаллизацию образцов стекломатериалов покрытий для алюминия осуществляли при 550⁰С, а для меди – 600⁰С в течение 30-120 мин.

2.2 Определение физико-химических свойств стекол, стеклокристаллических материалов и характера формирования покрытий

Экспериментальные исследования свойств стекол и стеклокристаллических материалов выполнены с использованием стандартных методик и средств измерения, которые являются общепризнанными и широко используются в химии и технологии стекла:

- дилатометрические исследования температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и температуры начала размягчения (ТНР) проведены на кварцевом дилатометре ДКВ-5А в соответствии с ГОСТ 10978-83;
- дифференциально-термический анализ (ДТА) порошков стекол и стеклокристаллических материалов осуществлялся с применением дериватографа "Q-1500D" системы Paulik, Paulik, Erdey;
- рентгенофазовый анализ (РФА) стекол, стеклокристаллических материалов и кристаллических добавок – на дифрактометре ДРОН-3; идентификация кристаллических фаз проводили с помощью рентгенографической картотеки [108];
- удельное электрическое сопротивление определяли с помощью тераомметра Е6-13А;
- химическую стойкость стекла определяли зерновым методом в соответствии с ГОСТ 10134.1-82;
- растровая электронная микроскопия на установке РЭММА 102-02;
- химическая стойкость методом "капли" по отношению к лимонной и уксусной кислотам в соответствии с ДСТУ 3276-95.

Исследуемые стекла и добавки измельчались в планетарной мельнице. Контроль тонкости помола стекла и добавок осуществляли с помощью поверхностемера Т-3 (прибор В.В. Товарова), грунтометра и прибора Лысенко.

Механизм формирования стеклоэмалевых и стеклокристаллических покрытий исследовали на установке, представленной на рис. 2.1. Исследуемые образцы покрытий для алюминия подвергались термической обработке до температуры 580⁰С со скоростью 200 К/мин, а для меди до температуры 860⁰С – 100 К/мин.

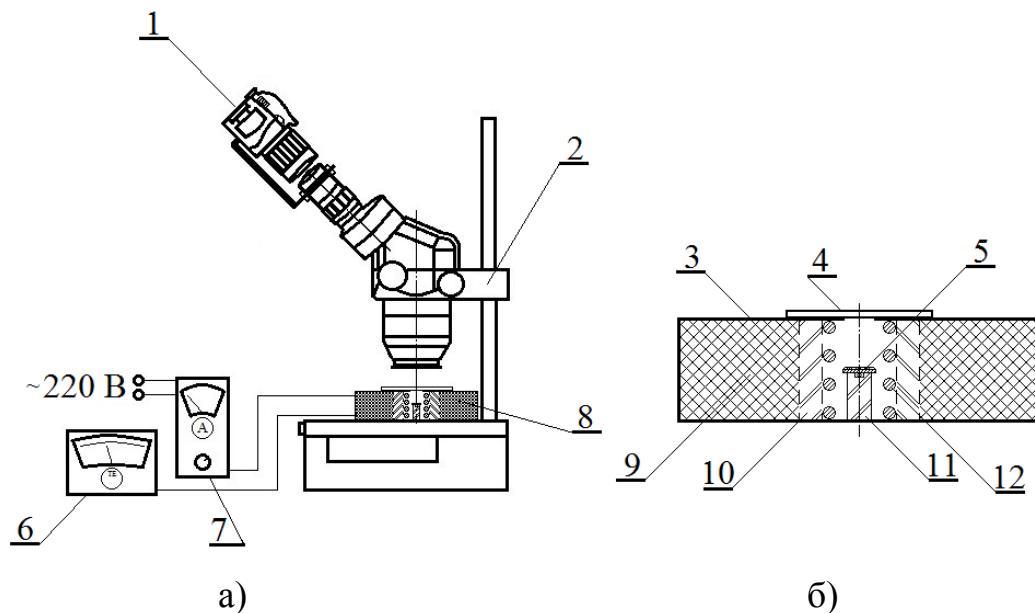


Рисунок 2.1 – Конструкция всей установки (а) и микропечи (б) для исследования кинетики и механизма формирования покрытий:

1 – цифровая фотокамера; 2 – стереоскопический микроскоп МБС-10; 3 – корпус микропечи; 4 – кварцевое стекло; 5 – образец покрытия; 6 – вторичный прибор ХА-10; 7 – амперметр; 8 – микропечь; 9 – волокнистый теплоизоляционный материал; 10 – шамотный огнеупор; 11 – термопара; 12 – платиновый электронагреватель

При исследовании физико-химических свойств стеклоэмалей для меди и алюминия использовали симплекс-решетчатый метод планирования экспериментов. Обработка экспериментальных данных проведена на ЭВМ с использованием методов математической статистики и анализа данных с помощью программ "Statgraphics Plus 5.1" и "MathCAD 14".

РАЗДЕЛ 3

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ОТ ИХ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ

3.1 Температурный ход вязкости расплавленных стекол и методы расчета вязкости

Практика получения стекловидных покрытий на керамике и различных металлах показывает, что основными свойствами, которые определяют качественные показатели покрытий и температурный режим их формирования, являются вязкость и поверхностное натяжение расплава исходного стекла. Установлено, что при температурах формирования покрытий вязкость стеклообразующего расплава должна быть равна 1000-4000 П, а поверхностное натяжение должно иметь значение в пределах 0,210-0,300 Н/м.

В связи с этим, при разработке составов эмалей с заданным температурным интервалом обжига необходимы сведения о влиянии температуры и химического состава эмалей на значения указанных свойств.

Зависимость вязкости расплавленных стекол от температуры описывается уравнением Френкеля (3.1), которое справедливо только в узком температурном интервале и для жидкостей, у которых степень ассоциации не зависит от температуры [109]:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp \left[\frac{E_\eta}{RT} \right] \quad (3.1)$$

У стеклюющихя жидкостей свободная энергия активации (E_η) является функцией температуры [110], поэтому для описания зависимости вязкости от температуры в широком температурном интервале используют уравнение (3.2) Фогеля-Фулчера-Таммана [111-113], либо формулу (3.3) Фулчера [114]:

$$\eta = A \cdot \exp \left[\frac{B}{T - T_0} \right] \quad (3.2)$$

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} \quad (3.3)$$

В химии и технологии стекла взаимосвязь свойств многокомпонентных стекол с их составом принято выражать с помощью формул сложения (3.4):

$$S = \sum s_i \cdot x_i, \quad (3.4)$$

где S – расчетное значение свойства стекла;

s_i – аддитивные коэффициенты или так называемые парциальные вклады оксидов в значения свойства стекла;

x_i – содержание оксидов в стекле, мол.% или мас.%.

Указанная формула является компактной формой обобщенного и количественного описания общих закономерностей изменения свойств стекол в зависимости от их состава. Наибольшее практическое значение имеют те формулы, которые включают наибольшее количество компонентов, для которых определены значения факторов аддитивности.

За последние 30 лет было предложено около двух десятков методов расчета вязкости расплавов стекол в зависимости от состава и температуры [101].

Все известные методы либо имеют серьезные ограничения по составу (применимы для двух-, трех- и четырехкомпонентных стекол) и/или температуре, либо не обеспечивают достаточной точности расчета. В результате они позволяют решить задачу только для весьма ограниченного числа составов и, главным образом, лишь в области высоких температур.

В связи с этим актуальным является совершенствование как известных, так и разработка новых методов расчета вязкости расплавов эмалевых стекол, которые применимы в широком температурном интервале.

В данной работе разработку математических моделей для описания зависимости вязкости боросиликатных эмалевых стекол проводили методом множественной корреляции.

В основу разработки таких моделей положено экспериментальную выборку значений вязкости боросиликатных стекол известного состава. Для составления экспериментальной выборки использовалась электронная база данных SciGlass [99], которая включала составы стекол, экспериментальные значения их вязкости, а также температуру, при которой они были определены. В общем виде экспериментальная выборка представлена в виде следующей табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Экспериментальная выборка

Номер стекла	Содержание компонентов, температура (независимые переменные)					Значение вязкости (зависимая переменная)
	x_1	x_2	x_3	...	x_k	
1	x_{11}	x_{21}	x_{31}	...	x_{k1}	y_1
2	x_{12}	x_{22}	x_{32}	...	x_{k2}	y_2
3	x_{13}	x_{23}	x_{33}	...	x_{k3}	y_3
.
.
.
n	x_{1n}	x_{2n}	x_{3n}	...	x_{kn}	y_n

Численные значения коэффициентов в уравнениях регрессии оценивали методом наименьших квадратов с использованием пакета прикладных программ Statgraphics Plus 5.1.

Точность аппроксимации математическими моделями значений вязкости оценивали сравнением остаточной дисперсии $S_{\text{ост}}^2$ с дисперсией зависимой переменной относительно среднего его значения S_y^2 . Указанные дисперсии рассчитывались по следующим формулам (3.5, 3.6):

$$F_p = \frac{S_y^2}{S_{\text{ост}}^2}, \quad S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2}{n-1} \quad (3.5)$$

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad S_{\text{ост}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-l} \quad (3.6)$$

где S_y^2 – дисперсия значений зависимой переменной по всей выборке;

$S_{\text{ост}}^2$ – остаточная дисперсия;

\bar{y} – выборочное среднее значение зависимой переменной;

n – количество составов стекол (объем выборки);

l – количество коэффициентов в уравнении регрессии.

Чем больше значение S_y^2 превышает значение $S_{\text{ост}}^2$, тем точнее уравнение регрессии аппроксимирует экспериментальные данные.

3.2 Разработка математической модели, которая описывает зависимость вязкости боросиликатных расплавов от их состава и температуры

С учетом формул (3.3) и (3.4) для описания зависимости вязкости эмалевых расплавов от их состава и температуры выбрано следующее уравнение регрессии (3.7):

$$\lg \eta = \sum_{i=1}^n a_i \cdot x_i + \frac{\sum_{i=1}^n b_i \cdot x_i}{T} + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}, \quad (3.7)$$

где a_i, b_i, C, D – коэффициенты регрессии;

$\lg \eta$ – десятичный логарифм вязкости (Π);

x_i – содержание i -го оксида в стекле (независимая переменная), мол.%;

i – номер оксида в стекле, изменяется от 1 до n ;

n – количество компонентов ($n = 24$);

T – температура, К.

Для определения численных значений коэффициентов регрессии в уравнении (3.7) была составлена экспериментальная выборка объемом (N) 9261 значений вязкости расплавов стекол в интервале температур 885-1825 К.

При составлении экспериментальной выборки учитывали, что в составах большинства промышленных эмалей для стали и цветных металлов суммарное содержание базовых компонентов (Li_2O , Na_2O , K_2O , B_2O_3 и SiO_2), как правило, не превышает 90 мол.%, при одновременном содержании других компонентов не более 25 мол.%. Пределы содержания компонентов в стеклах, которые включены в выборку, приведены в табл. 3.2.

В зависимости от состава стекол и температуры вязкость их расплавов находилась в пределах $10^{0,13} - 10^7$ П, а выборочное среднее значение десятичного логарифма вязкости ($\lg\eta$) и его среднеквадратическое отклонение равны соответственно $\bar{\lg\eta} = 3,56$ и $S_{\lg\eta} = 1,28$. При этом выборочное среднее значение температуры и ее среднеквадратическое отклонение соответственно равны $\bar{T} = 1356 \pm 470,33$ К.

Из данных рис. 3.1 следует, что зависимая переменная ($\lg\eta$) подчиняется нормальному закону распределения случайных величин.

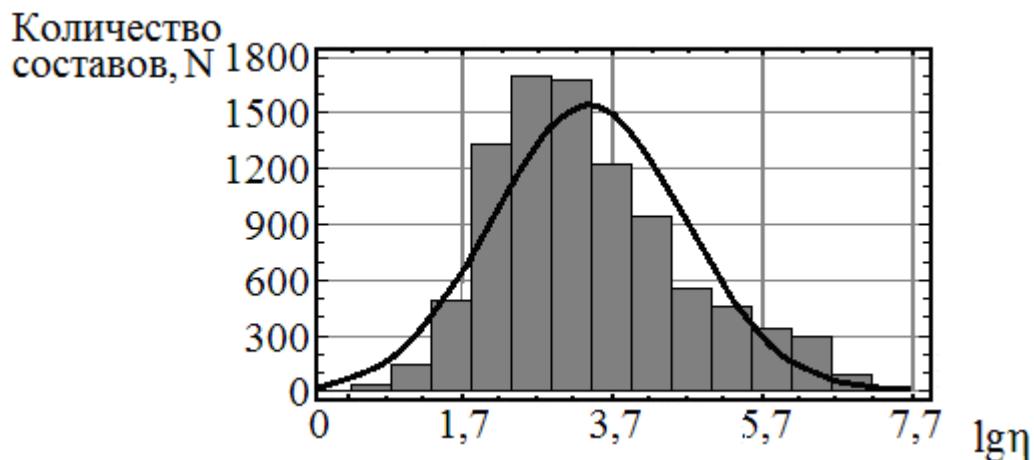


Рисунок 3.1 – Гистограмма выборочных значений вязкости в интервале температур 885-1825 К

Численные значения коэффициентов регрессии в уравнении (3.7) приведены в табл. 3.2. Проверка значимости коэффициентов регрессии по *t*-критерию Стьюдента показала, что большинство коэффициентов регрессии значимо отличаются от нуля.

Таблица 3.2 – Значения коэффициентов регрессии в уравнении (3.7) и их среднеквадратические отклонения

№ п/п	Компоненты стекол	Обозначение независимых переменных	Коэффициенты регрессии и их среднеквадратичные отклонения		Пределы изменения содержания компонентов (мол. %) и температуры
			a_i	b_i	
1	SiO_2	x_1	$0,00473 \pm 0,001$	$126,9 \pm 12$	35-88
2	B_2O_3	x_2	$-0,13479 \pm 0,005$	$198,5 \pm 13$	0-25
3	P_2O_5	x_3	$-0,21058 \pm 0,035$	$495,6 \pm 49$	0-7
4	TiO_2	x_4	$0,03304 \pm 0,007$	$3,1^* \pm 14$	0-25
5	ZrO_2	x_5	$-0,16234 \pm 0,016$	$462,9 \pm 27$	0-10
6	Al_2O_3	x_6	$0,00052^* \pm 0,006$	$206,4 \pm 14$	0-10
7	Bi_2O_3	x_7	$0,22144 \pm 0,022$	–	0-8
8	Li_2O	x_8	$0,09048 \pm 0,006$	$-150,7 \pm 14$	0-15
9	Na_2O	x_9	$0,01268 \pm 0,002$	$2,4^* \pm 12$	10-40
10	K_2O	x_{10}	$0,02269 \pm 0,007$	$7,5^* \pm 15$	0-15
11	MgO	x_{11}	$-0,03881 \pm 0,005$	$168,8 \pm 14$	0-20
12	CaO	x_{12}	$-0,11192 \pm 0,003$	$217,7 \pm 12$	0-27
13	SrO	x_{13}	$-0,06814 \pm 0,010$	$147,1 \pm 18$	0-25
14	BaO	x_{14}	$-0,04425 \pm 0,007$	$93,3 \pm 15$	0-25
15	ZnO	x_{15}	$-0,08269 \pm 0,009$	$183,9 \pm 17$	0-25
16	CdO	x_{16}	$-0,05272 \pm 0,012$	$110,2 \pm 18$	0-25
17	PbO	x_{17}	$0,03634 \pm 0,004$	$-44,9 \pm 13$	0-33
18	MnO	x_{18}	$0,00911^* \pm 0,012$	$40,6 \pm 19$	0-20
19	Fe_2O_3	x_{19}	$-0,0106^* \pm 0,009$	$49,2 \pm 17$	0-20
20	FeO	x_{20}	$0,27389 \pm 0,077$	$-347,1 \pm 99$	0-15
21	CoO	x_{21}	$-0,03941 \pm 0,013$	$101,7 \pm 21$	0-20
22	NiO	x_{22}	$0,03593^* \pm 0,025$	$-15,1^* \pm 42$	0-20
23	CuO	x_{23}	$0,04338 \pm 0,017$	$-39,2 \pm 24$	0-20
24	F ^{**}	x_{24}	$-0,01546 \pm 0,003$	–	0-20
25	-	T	$C = -11997,6 \pm 1242$		885-1825 K
26	-	T^2	$D = 7,89396 \cdot 10^6 \pm 1,61 \cdot 10^5$		-

^{*)} коэффициенты, значения которых не значимо отличаются от нуля;

^{**) количества грамм-атомов фтора на 100 молей стекла.}

Точность предсказания значений $\lg\eta$ по уравнению (3.7) оценивали сравнением остаточной дисперсии $S_{\text{ост}}^2$ с выборочной дисперсией S_y^2 [107], а также корреляцией между экспериментальными и расчетными значениями $\lg\eta$ (рис. 3.2).

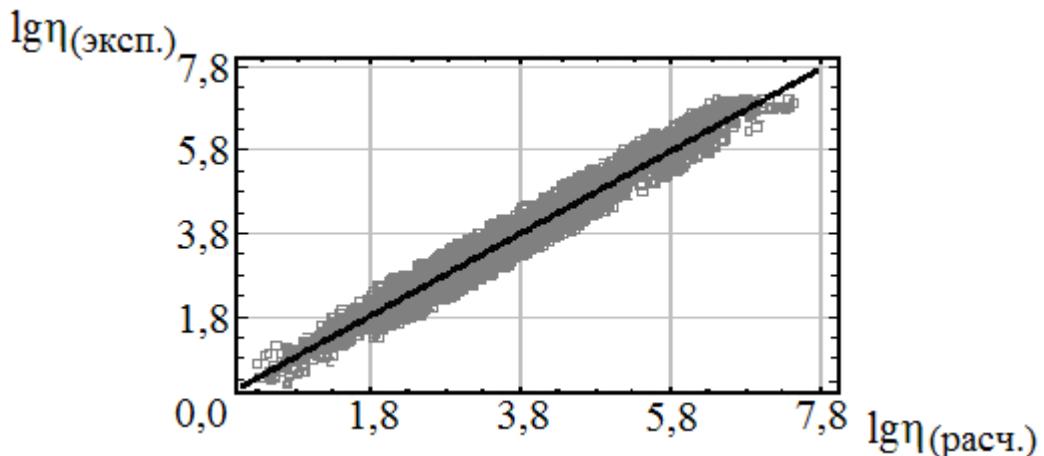


Рисунок 3.2 – Корреляция между экспериментальными и расчетными значениями вязкости ($\lg\eta$)

Расчетные значения указанных дисперсий показали, что $S_{\text{ост}}^2 = 0,04$ значительно меньше $S_y^2 = 1,64$. Это, а также данные рис. 3.2 дают основание полагать, что предложенная математическая модель (3.7) адекватна экспериментальным данным и позволяет рассчитывать $\lg\eta$ расплавов эмалевых стекол со среднеквадратичным отклонением $\pm 0,2$. Указанная точность является вполне достаточной при выборе состава эмалевых стеклофритт для получения покрытий с заданным температурным интервалом обжига.

3.3 Разработка математической модели, которая описывает зависимость низкотемпературной вязкости боросиликатных стекол от их химического состава и температуры

Сплошность и другие качественные показатели получаемых покрытий зависят не только от вязкости эмалевых расплавов при конечных температурах обжига, но также и от значений их вязкости на начальной стадии формирования покрытий,

когда начинается спекание мелкодисперсных компонентов эмалевого шликера. Этот процесс наиболее интенсивно протекает при температурах выше температуры стеклования (t_g), когда вязкость стекла становится меньше $10^{13,3}$ П.

В связи с этим при проектировании новых составов покрытий с заданным температурно-временным режимом их обжига необходимо учитывать закономерности изменения низкотемпературной вязкости стеклофритт от их оксидного состава. С практической точки зрения наиболее удобной формой обобщения этих закономерностей может быть математическое моделирование.

В работе была поставлена цель, разработать математическую модель для расчета в зависимости от состава многокомпонентных боросиликатных стекол температуры (t_η), при которой вязкость их находится в пределах 10^9 - 10^{13} П.

Разработку такой модели проводили экспериментально-статистическим методом [107] в виде следующего уравнения (3.8) регрессии:

$$t_\eta = a_0 \cdot \lg \eta + \sum_{i=1}^n a_i \cdot x_i, \quad (3.8)$$

где a_0 , a_i – коэффициенты регрессии;

$\lg \eta$ – десятичный логарифм вязкости, изменяется от 9 до 13 (П);

x_i – содержание i -го оксида в стекле (независимая переменная), мол.%;

i – номер оксида в стекле, изменяется от 1 до n ;

n – количество компонентов ($n = 22$).

Для определения значений коэффициентов регрессии была составлена экспериментальная выборка составов стекол с известными значениями температур, при которых вязкость равна соответственно 10^9 , 10^{10} , 10^{11} , 10^{12} и 10^{13} П. При составлении экспериментальной выборки также как и в предыдущем случае учитывали, что в составах большинства эмалей суммарное содержание базовых компонентов (Li_2O , Na_2O , K_2O , B_2O_3 и SiO_2), как правило, должно быть не более 90 мол.% при одновременном содержании других компонентов не более 20 мол.%. Пределы содержания компонентов в стеклах, которые включены в выборку, приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3 – Значения коэффициентов регрессии в уравнении (3.8)

№ п/п	Обозначение независимых переменных	Коэффициенты регрессии, (a_0, a_i)	Среднеквадратичное отклонение коэффициентов регрессии	Пределы изменения значений переменных, моль.%
1	$\lg \eta$	-27,80	0,23	9-13
2	SiO_2	9,73	0,03	35-77
3	B_2O_3	7,82	0,17	0-20
4	P_2O_5	3,17	1,47	0-2,5
5	Al_2O_3	17,71	0,18	0-9
6	TiO_2	13,50	0,14	0-18
7	ZrO_2	26,64	0,27	0-15
8	Li_2O	0,13	0,14	10-25
9	Na_2O	2,99	0,08	10-35
10	K_2O	5,06	0,12	10-30
11	MgO	10,22	0,11	0-20
12	CaO	11,54	0,09	0-20
13	SrO	10,37	0,14	0-20
14	BaO	7,49	0,12	0-20
15	ZnO	10,97	0,16	0-20
16	CdO	8,14	0,28	0-20
17	PbO	0,84	0,18	0-13
18	MnO	8,93	0,25	0-20
19	FeO	7,79	0,24	0-20
20	CoO	9,19	0,24	0-20
21	NiO	10,29	0,53	0-10
22	CuO	4,03	0,21	0-20
23	Fe_2O_3	7,59	0,46	0-13

В зависимости от состава стекол выборочные значения температуры (t_η), которые соответствуют вязкости 10^9 - 10^{13} П, изменялись в пределах от 380 до 820^0C , а выборочное среднее значение t_η и его среднеквадратичное отклонение равны $590 \pm 62^0\text{C}$. Из данных рис. 3.3 следует, что зависимая переменная (t_η) подчиняется нормальному закону распределения случайных величин.

Численные значения коэффициентов регрессии в уравнении (3.8) определены методом наименьших квадратов и приведены в табл. 3.3.

Проверка значимости коэффициентов регрессии по t -критерию Стьюдента показала, что все коэффициенты кроме коэффициента при Li_2O значимо отличаются от нуля.

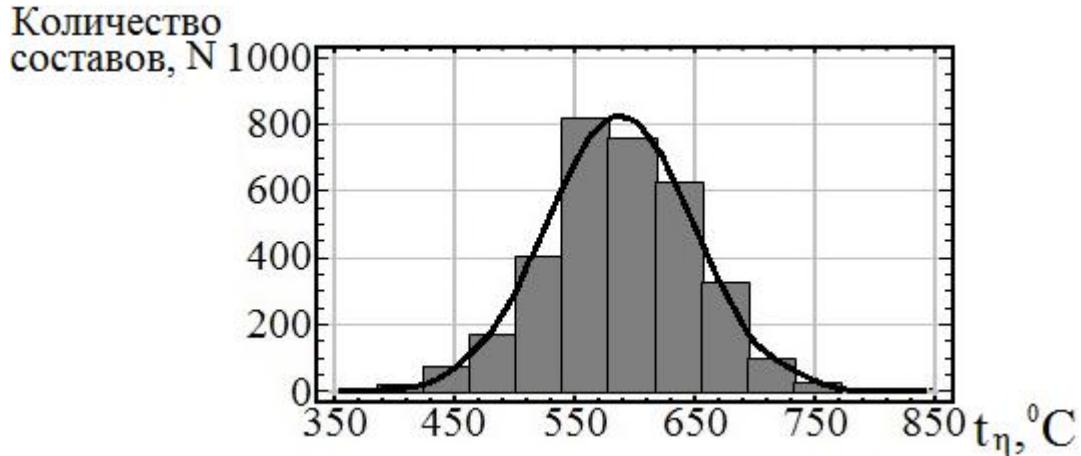


Рисунок 3.3 – Гистограмма выборочных значений температуры (t_η), которая соответствует значениям вязкости 10^9 - 10^{13} П

Точность предсказания значений t_η по уравнению (3.8) оценивали сравнением остаточной дисперсии $S_{\text{ост}}^2$ с выборочной дисперсией S_t^2 [107], а также корреляцией между расчетными и экспериментальными значениями t_η (рис. 3.4).

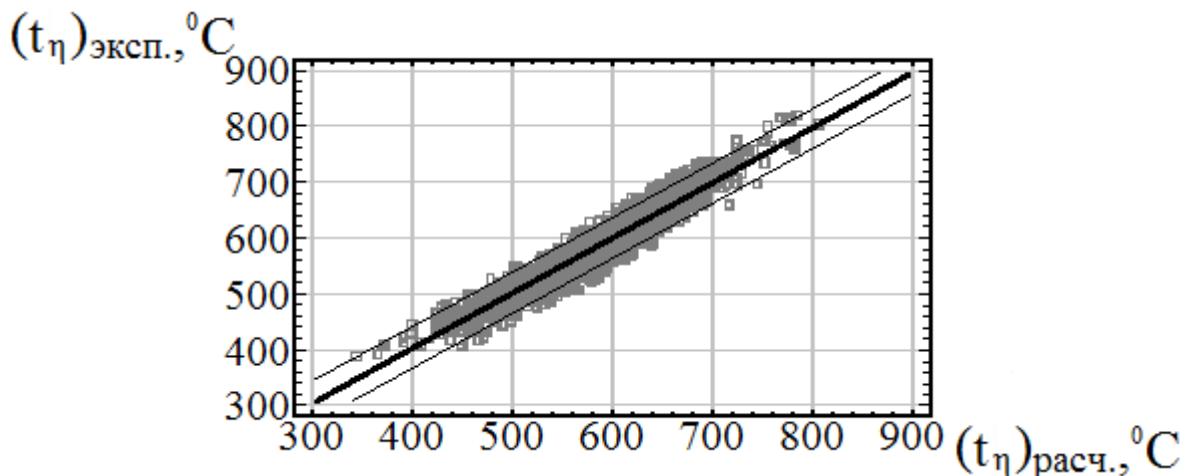


Рисунок 3.4 – Соотношение между экспериментальными и расчетными значениями температуры (t_η)

Расчет значений указанных дисперсий показал, что $S_{\text{ост}}^2 = 324$ значительно меньше $S_y^2 = 3844$. Это, а также данные рис. 3.4 дают основание полагать, что предложенная математическая модель (3.8) адекватна экспериментальным данным и позволяет рассчитывать t_η эмалевых стекол со среднеквадратичным отклонением

$\pm 18^0\text{C}$. Указанная точность является вполне достаточной для решения различных технических задач, которые связаны с выбором составов эмалевых покрытий с заданным комплексом свойств.

3.4 Выводы по разделу

Экспериментально-статистическим методом разработаны новые математические модели для расчета вязкости боросиликатных стекол в широком температурном интервале в зависимости от их состава и температуры. Математические модели являются адекватными экспериментальным данным и позволяют оценивать вязкость стекол с точностью достаточной для решения различных технических задач, в том числе, которые связаны с выбором составов эмалевых покрытий с заданным комплексом свойств.

РАЗДЕЛ 4

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ И
СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ АЛЮМИНИЯ

4.1 Исследование процессов, протекающих при формировании стеклоэмалевых покрытий на алюминии

Стекловидные и стеклокристаллические покрытия на подложках из различных материалов получают в большинстве случаев по порошково-обжиговой технологии. Указанная технология лежит в основе эмалирования различных металлов.

Качественные показатели электроизоляционных покрытий на алюминии и меди зависят от свойств металлической подложки и стеклофритты, а также от процессов, которые протекают при их обжиге. Данные процессы часто являются основным источником различных дефектов в виде уколов, пузырьков, пор, трещин и др., которые снижают их сплошность, и, соответственно, ухудшают диэлектрические показатели. Так, например, наиболее распространенными дефектами эмалевых покрытий на алюминии являются сквозные поры и трещины-разрывы [4]. При этом отмечается, что эти дефекты образуются еще на начальной стадии формирования покрытия.

В общем, возникновение различных дефектов покрытий зависит как от технологических свойств эмалевого расплава, так и от температурно-временного режима их формирования. Поэтому для оптимизации температурно-временного режима обжига эмалей необходимы научные сведения о физических и физико-химических явлениях, которые протекают в покрытиях при их формировании.

Основные стадии формирования стекловидного покрытия на твердой поверхности по порошково-обжиговой технологии описаны Б.З. Певзнером в [115, 116]. Автор разработал обобщенную математическую модель формирования покрытия на твердой подложке, которая позволяет описать кинетику уплотнения порошкового стеклослоя в зависимости от начальных его структурных факторов, а

также вязкости и поверхностного натяжения стеклорасплава. При этом необходимо отметить, что предложенная модель не учитывает взаимного влияния на формирование эмалевых покрытий как свойств материала подложки, так и химического состава стекла.

Поэтому исследования взаимосвязи между составом, технологическими свойствами эмалевого расплава и основными стадиями формирования покрытий на алюминии являются весьма полезными для решения задач, которые предусмотрены в данной работе.

В связи с этим в работе были проведены сравнительные исследования последовательности формирования стеклоэмалевых покрытий на алюминии с использованием стеклофритт различного состава. Для исследований были выбраны свинецсодержащая эмаль (№1), фосфатная эмаль (№2) и четыре боросиликатные стеклофритты №3-№6, составы которых отличаются различным содержанием щелочных оксидов. Химические составы стеклофритт и их свойства представлены в табл. 4.1.

Сырьевые шихты исследуемых эмалей составлялись из химических реагентов марок «ч», «чда» и «осч», усреднялись перемешиванием в фарфоровом барабане и сплавлялись в шамотных тиглях в электрической печи при температуре 1150-1200⁰С. Полученные таким образом стеклообразующие расплавы после проверки на гомогенность гранулировали выливанием на воду.

Покрытия на предварительно обезжиренную поверхность алюминия наносили методом окунания в суспензию, которую получали помолом в планетарной мельнице эмалевых фритт с добавлением изопропилового спирта.

Исследование процессов, протекающих при формировании эмалевых покрытий на алюминии, проводили с использованием нагревательной приставки к оптическому микроскопу (рис. 2.1). Для этого алюминиевые образцы помещались в печь, нагревались от комнатной температуры до температуры изотермической выдержки (580⁰С), при которой завершалось формирование покрытия в течение 15-20 минут.

Таблица 4.1 – Химические составы стеклофритт (мол. %) и их свойства

№ п/п	Компоненты	Номер эмалевого стекла					
		1 [4]	2 [117]	3 [118]	4 [118]	5 [119]	6 [119]
1	P ₂ O ₅	-	20,3				
2	B ₂ O ₃	6,2	14,2	46,6	45,8	50,5	50,3
3	SiO ₂	43,1	-				
4	TiO ₂	11,3	7,1	11,9	11,7	11,5	11,0
5	Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	30,7	37,0	35,6	35,0	26,7	27,0
6	CaO	-	-	-	-		
7	SrO	-	-			5,3	5,3
8	BaO	-	-	5,0	5,0		
9	ZnO	-	-				
10	PbO	8,7	-	-	-	-	-
11	Al ₂ O ₃	-	21,4	-	-		
12	CoO	-	-	-	-		
13	Fe ₂ O ₃	-	-	-	-		
14	Bi ₂ O ₃	-	-	0,9	-		
15	V ₂ O ₅	-	-	-	-		
16	CuO	-	-	-	2,5	-	
17	ZrO ₂	-	-	-	-	-	
Физико-химические свойства стеклофритт							
Водоустойчивость (количество 0,01н HCl, которая пошла на титрование), см ³ /г, (гидролитический класс)		1,01 (4/98)	0,31 (3/98)	3,00 (5/98)	1,16 (4/98)	0,17 (2/98)	0,17 (2/98)
Удельное объемное электросопротивление при 150 ⁰ С, Ом·см		10 ^{10,9}	10 ^{8,3}	10 ^{9,9}	10 ^{10,1}	10 ^{11,1}	10 ^{9,7}
Tk-100, ⁰ С		259	169	213	221	267	223

Для всех исследуемых покрытий, не зависимо от их состава, установлены следующие общие закономерности их формирования.

На начальных стадиях нагревания происходит спекание конгломерата слабосвязанных частиц порошка стекла с последующим образованием на поверхности металла тонкого слоя стекловидного расплава. Как известно [5], скорость такого спекания прямо пропорциональна поверхностному натяжению и обратно пропорциональна вязкости стекла.

При достижении температуры 250-320⁰С наблюдается растрескивание спекшегося покрытия (рис. 4.1), которое обусловлено неравномерной усадкой порошкового слоя по его толщине [115, 116].

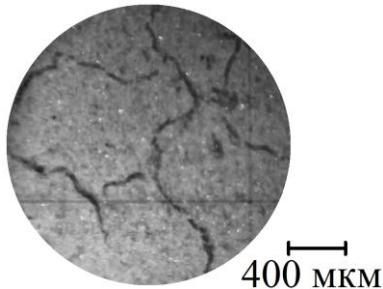


Рисунок 4.1 – Трецинообразование покрытий при температуре 250-320°C

Верхние слои покрытий вследствие их большей подвижности в сравнении с нижними слоями при спекании подвергаются наибольшей усадке. Наоборот, слиянию частиц стекла и, соответственно, усадке нижних слоев покрытий препятствует адгезия частиц стекла к металлической подложке. При этом значительное тепловое расширение алюминия способствует смещению частиц в нижних и верхних слоях покрытий во взаимно противоположных направлениях, которое в итоге приводит к образованию трещин.

Дальнейшее повышение температуры до 350-450°C вызывает углубление трещин, разделение покрытий на зоны с линейными размерами 400-500 мкм и образованием оголенных участков металла, ширина (L) которых в зависимости от состава исходного стекла изменяется в пределах 95-380 мкм (рис. 4.2). Указанное нарушение сплошности покрытий обусловлено дальнейшим протеканием в них усадочных явлений при значительном одновременном тепловом расширении материала подложки.

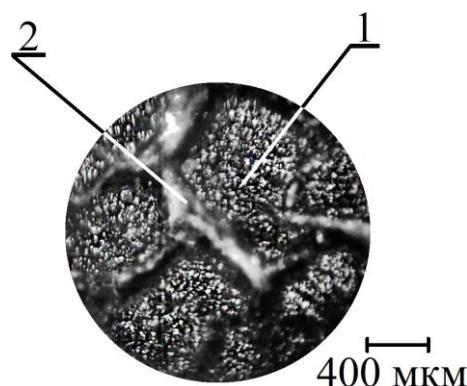


Рисунок 4.2 – Разделение покрытий на зоны (1) и образование оголенных участков металла (2) при температуре 350-450°C

При температуре, которая соответствует дилатометрической температуре начала размягчения стекла (t_{hp}) и при которой вязкость его равна 10^{11} - 10^{12} П, завершаются спекание и связанная с ней усадка покрытий. Покрытия постепенно размягчаются и превращаются в слой расплавленного стекла, насыщенного мелкими газовыми пузырьками диаметром 50-70 мкм. Одновременно при этом происходит объединение первоначально образовавшихся отдельных зон покрытий, которое сопровождается заполнением оголенных участков поверхности металла расплавом стекла (рис. 4.3).

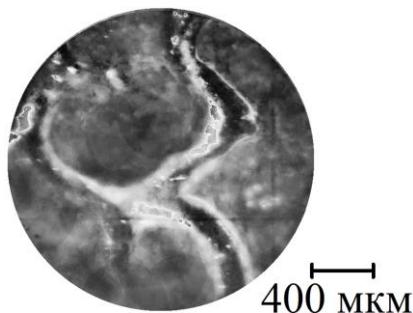


Рисунок 4.3 – Процесс зонального слияния покрытия

В зависимости от вязкости стекловидного расплава процесс слияния указанных разобщенных зон покрытий начинается при 450^0C и завершается при достижении максимальной температуры обжига 580^0C . Последующая изотермическая выдержка в течение 15 мин способствует объединению мелких пузырьков в более крупные с последующим их удалением из покрытий (рис. 4.4).

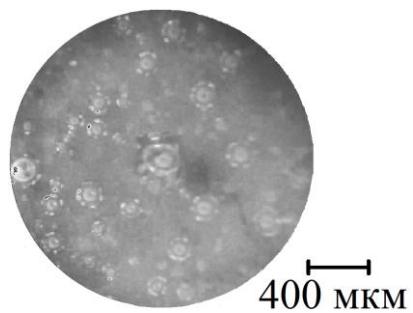


Рисунок 4.4 – Газовые пузырьки в покрытии при температуре 580^0C

При этом необходимо отметить, что полное удаление газообразной фазы наблюдалось только для покрытий, полученных на основе стекол № 1 и № 2 с наименьшими значениями температуры начала размягчения.

Указанные изменения структуры покрытий при нагревании показали, что сплошность покрытий, прежде всего, зависит от образования на начальных стадиях их формирования трещин-разрывов, а также от количества и линейных размеров этих дефектов. Следует полагать, что сплошные и бездефектные покрытия могут быть получены в случае образования минимального количества трещин-разрывов и относительно небольшой их ширины. Выполнение этого условия зависит от свойств используемых стекол и их расплавов (табл. 4.2).

Таблица 4.2 – Свойства стекол и структурные характеристики покрытий на их основе

№ п/п	Наименование свойств	Номер эмалевого стекла					
		1	2	3	4	5	6
1	Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) в интервале 20-300 ⁰ С, $\alpha \cdot 10^7$, К ⁻¹	134	140	151	122	100	114
2	Дилатометрическая температура начала размягчения, t_{hp} , ⁰ С	390	415	440	440	460	479
3	Температура стеклования, t_g , ⁰ С	360	-	372	372	436	466
4	Поверхностное натяжение $^*, \sigma$, Н/м	0,239	0,229	0,245	0,249	0,255	0,266
5	Температура начала растрескивания покрытий, t_1 , ⁰ С	250	300	280	280	300	320
6	Средняя ширина трещины-разрыва, L, мкм	95	150	250	270	315	380

^{*}Расчет выполнен по методике [120]

Анализ полученных результатов исследований (рис. 4.5) показывает, что температура начала растрескивания покрытий (t_1) значительно ниже температуры трансформации стекол (t_g), на основе которых получены эти покрытия.

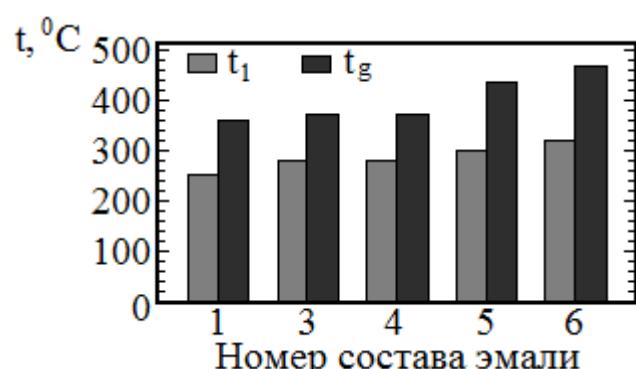


Рисунок 4.5 – Значения температуры начала растрескивания покрытий (t_1) и температуры трансформации стекол (t_g)

Следовательно, можно полагать, что трещины образуются до начала размягчения стекла, когда покрытие находится еще в слабоспеченном состоянии. Из графика на рис. 4.5 следует также, что чем выше температура t_g стекол, тем выше и температура начала растрескивания покрытий, полученных на их основе.

При значениях температуры выше температуры трансформации стекла скорость спекания порошкового покрытия значительно повышается и вызывает разделение его на зоны. Как следует из корреляционных зависимостей, которые показаны на рис. 4.6, ширина образующихся при этом трещин-разрывов (L) зависит от значений σ , t_{hp} и ТКЛР стекол. Чем больше поверхностное натяжение и больше

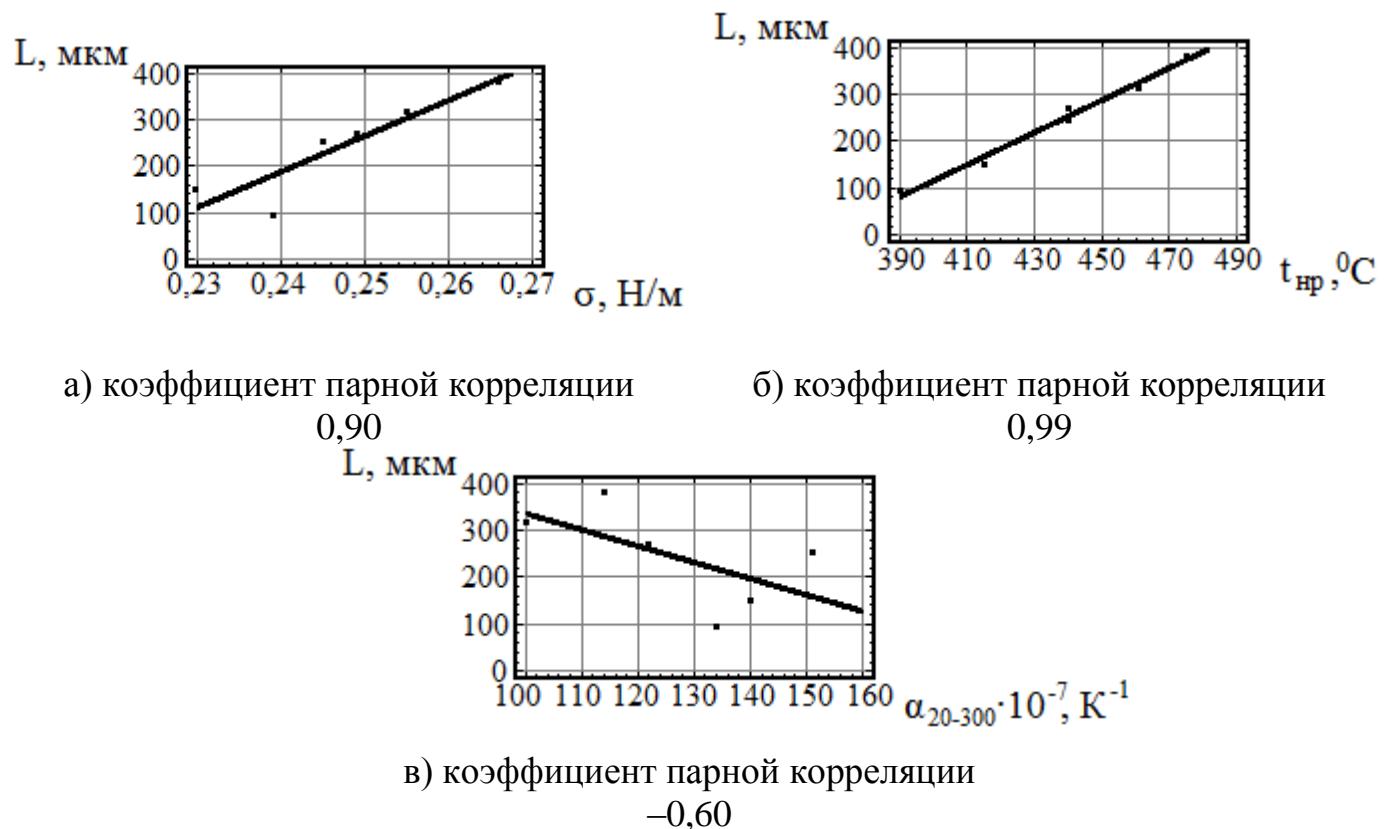


Рисунок 4.6 – Графики корреляционной связи между шириной дефектных трещин в покрытии и значениями σ (а), t_{hp} (б) и ТКЛР (в) стеклофритт

вязкость стекла в температурной области его размягчения, тем больше соответственно и ширина дефектных трещин покрытия. Кроме того, ширина указанных дефектов растет также с уменьшением значений ТКЛР стекол.

Изложенное дает основание полагать, что эмалевые покрытия на алюминии с наименьшим количеством дефектов в виде трещин-разрывов можно получить на основе стекол, которые характеризуются наименьшими значениями дилатометрической температуры начала размягчения и поверхностного натяжения.

Среди исследуемых стекол такими свойствами характеризуются стекла составов №1 и №2. Однако покрытия на основе этих стекол не лишены и недостатков, которые не позволяют использовать их в приборостроении в качестве электроизоляционных для алюминиевых изделий. Так, например, покрытие на основе стекла №1 вследствие присутствия оксида свинца характеризуется пониженными значениями водоустойчивости (4/98 гидролитический класс) и электрической прочности, т.е. при обжиге такого покрытия происходит реагирование стекла с компонентами проводниковой пасты с образованием металлического свинца. Покрытие же на основе стекла №2 обладает чрезвычайно низкими значениями удельного электросопротивления при 150^0C равным $10^{8,3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Остальные стекла (№3-№6) по данным [118, 119] отличаются значениями указанных свойств достаточными для получения электроизоляционных покрытий на алюминии. Однако для получения бездефектных покрытий на основе щелочеборосиликатных стекол необходимо введение в состав покрытий специальных добавок, снижающих поверхностное натяжение и вязкость стеклорасплава.

Таким образом, стеклофритты для получения бездефектных электроизоляционных покрытий на алюминии должны иметь значения ТКЛР более $130 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, дилатометрическую температуру начала размягчения менее 470^0C , поверхностное натяжение менее 0,270 Н/м, удельное электрическое сопротивление при 150^0C не менее $10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ (Tk-100 более 220^0C) и максимально возможную водоустойчивость.

4.2 Выбор базовых составов боросиликатных стекол для получения электроизоляционных покрытий на алюминии

Как показали результаты исследований, полученных в предыдущем разделе, основой составов электроизоляционных покрытий на алюминии могут быть стекла в оксидной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Поэтому представляет научный и практический интерес установить количественные соотношения указанных оксидов в составе щелочеборосиликатных стекол, которые по комплексу технологических и эксплуатационных свойств могут быть базовыми для получения электроизоляционных покрытий на алюминии.

Для обоснования выбора указанных стекол были использованы математические модели, которые разработаны в разделе 3, а также известные [104-106] математические модели для расчета ТКЛР, водоустойчивости, поверхностного натяжения и удельного электрического сопротивления стекол. С использованием этих моделей были проведены расчетные исследования свойств стекол $x\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3\cdot(80-x-y)\cdot\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2\cdot 17(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MeO})$ и $x\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3\cdot(80-x-y)\cdot\text{SiO}_2\cdot 13\text{TiO}_2\cdot 7(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MeO})$ в зависимости от их состава.

Выбор указанных стекол обусловлен тем, что основой составов большинства промышленных эмалей, как для стали, так и для цветных металлов являются боросиликатные стекла, в которых суммарное содержание базовых компонентов (Li_2O , Na_2O , K_2O , B_2O_3 и SiO_2) равно 80 ± 3 мол.%. Кроме этих компонентов наиболее часто в составы эмалей могут входить также оксиды щелочноземельных металлов, TiO_2 , Al_2O_3 , MnO и др. Область исследуемых составов стекол показана на рис. 4.7.

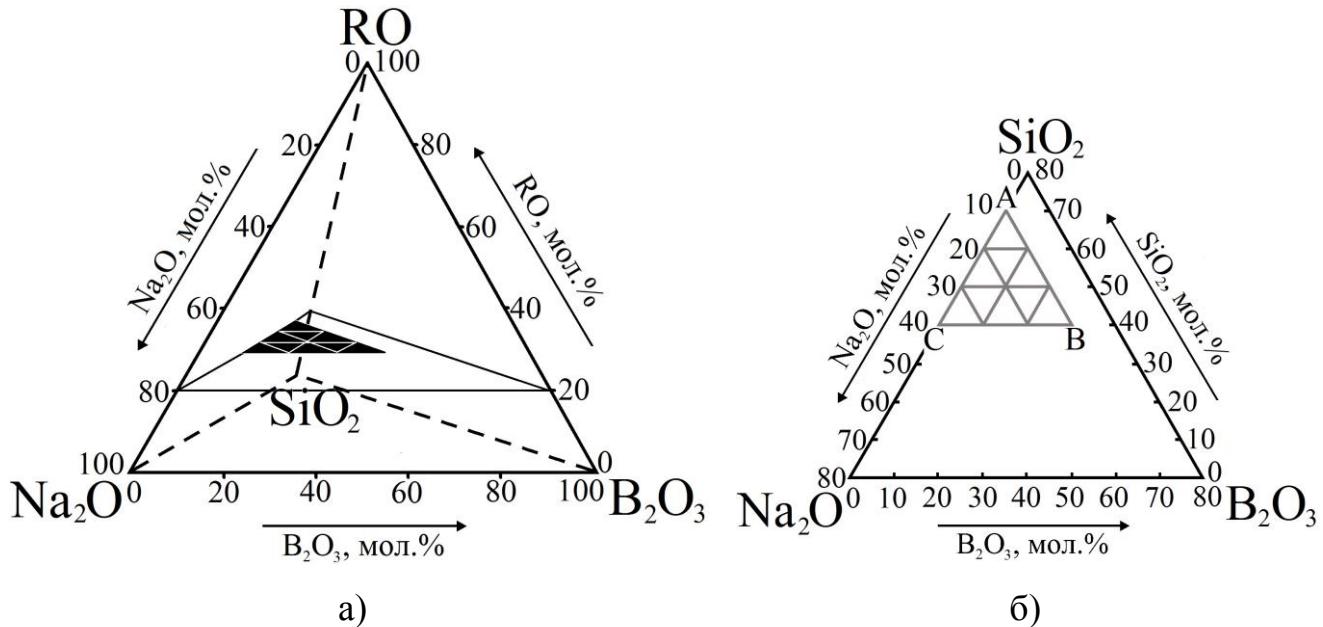


Рисунок 4.7 – Сечение с суммарным содержанием Na_2O , B_2O_3 и SiO_2 равным 80 мол.% (а) и область исследуемых составов стекол (треугольник ABC) в псевдотройной оксидной системе (б)

В связи с тем, что температура обжига покрытий определяется, прежде всего, содержанием базовых оксидов в составах эмалей, то первоначально было исследовано их влияние на изменение значений температуры, при которой $\lg \eta = 3,5$ (П) (рис. 4.8, 4.9).

Из полученных результатов (рис. 4.8, а) следует, что эмалевые покрытия с температурой обжига менее 950°C можно получить на основе боросиликатных стеклофритт с содержанием не менее 25 мол.% Na_2O и более 5 мол.% B_2O_3 . Увеличение содержания в стеклофриттах этих компонентов больше указанных значений способствует значительному снижению температуры обжига эмалевых покрытий. При этом необходимо отметить, что среди компонентов, которые наиболее часто входят в составы различных эмалей, оксид титана в наибольшей степени способствует снижению температуры обжига покрытий (рис. 4.8, б). Увеличение в составе эмали содержания TiO_2 вместо Al_2O_3 , MgO , CaO , BaO , MnO и других оксидов дает возможность снизить температуру обжига покрытий более чем на 50°C .

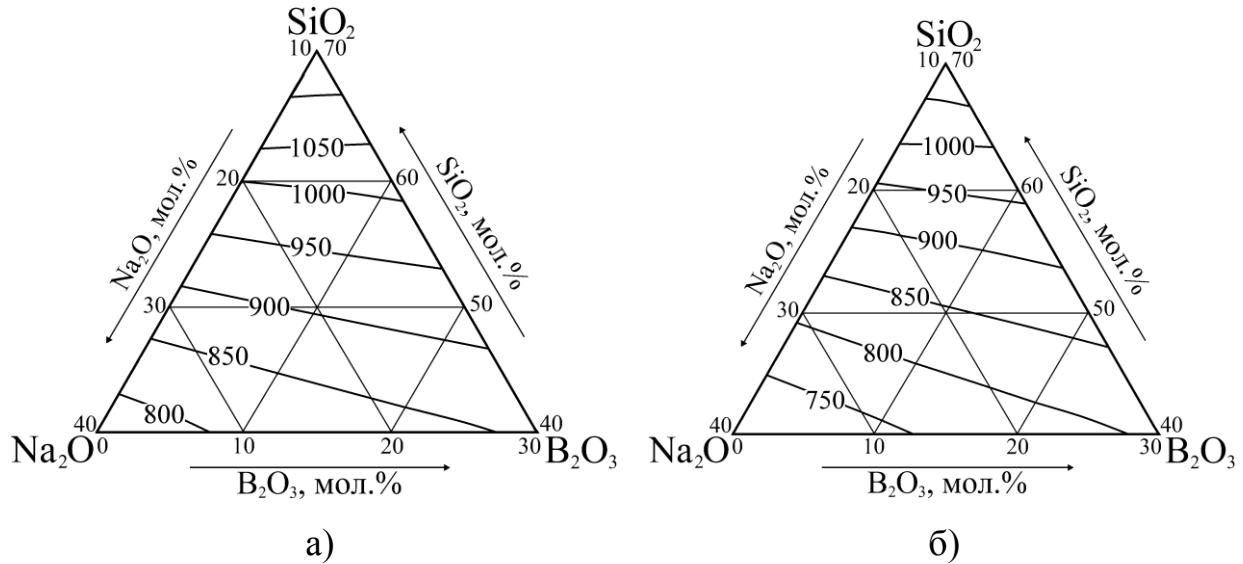


Рисунок 4.8 – Зависимость температуры, при которой $\lg \eta = 3,5$ (П), от содержания базовых компонентов в эмалевых стеклах следующих составов (мол. %): а) $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (80-x-y)\text{SiO}_2 \cdot 3\text{TiO}_2 \cdot 17(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MeO})$; б) $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (80-x-y)\text{SiO}_2 \cdot 13\text{TiO}_2 \cdot 7(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MeO})$

Однако на основе щелочеборосиликатных стекол с указанными пределами содержания компонентов получить эмалевые покрытия на алюминии с температурой обжига менее 600°C не возможно. Поэтому было исследовано зависимость температуры, при которой $\lg \eta = 3,5$ (П), от замены в составе стекла $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (35-x-y)\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 13\text{TiO}_2 \cdot 7(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MeO})$ оксида натрия на оксиды лития и калия (рис. 4.9).

Как показывают полученные результаты исследований, значительному снижению вязкости эмалевого расплава и соответственно температуре обжига покрытий способствует замена в составе стекла Na_2O на Li_2O . Так при введении в состав эмалевого стекла Li_2O в количестве 15-20 мол. % температура, при которой вязкость расплава равна $10^{3,5}$ П, достигает значений менее 600°C и достаточна для получения покрытий на алюминии.

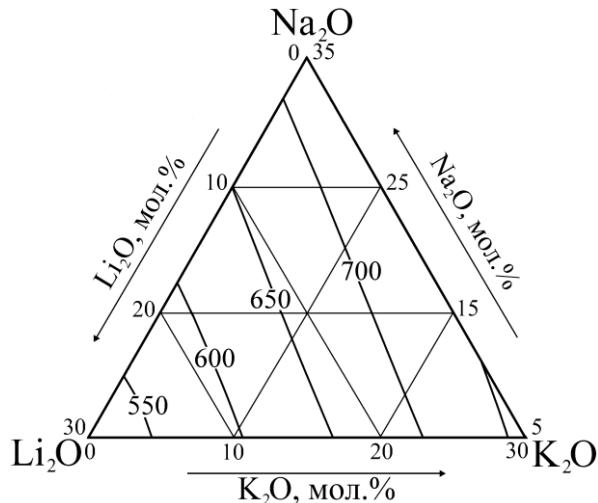


Рисунок 4.9 – Зависимость температуры, при которой $\lg \eta = 3,5$ (П), от содержания базовых компонентов в эмалевом стекле следующего состава (мол. %): $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (35-x-y)\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 13\text{TiO}_2 \cdot 7(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MeO})$

Как было установлено выше, качественные показатели покрытий на алюминии в значительной степени зависят от процессов, протекающих на начальных стадиях их формирования, когда стекло находится в размягченном состоянии и начинает спекаться. Поэтому для боросиликатных стекол была исследована зависимость температуры, при которой $\lg \eta = 11,5$ (П), от содержания в их составе базовых компонентов (рис. 4.10, 4.11).

Приведенные закономерности (рис. 4.10, а) свидетельствуют о том, что спекание частиц эмалевого шликера при температуре ниже 550^0C можно получить на основе боросиликатных стеклофритт с содержанием не менее 25 мол. % Na_2O и более 5 мол. % B_2O_3 . Увеличение содержания в стеклофриттах этих компонентов больше указанных значений способствует значительному снижению температуры, при которой происходит жидкофазное спекание частиц в эмалевых покрытиях. При этом увеличение в составе эмали содержания TiO_2 вместо Al_2O_3 , MgO , CaO , BaO , MnO и других оксидов (рис. 4.10, б) способствует повышению температуры в указанной концентрационной области на 20 К.

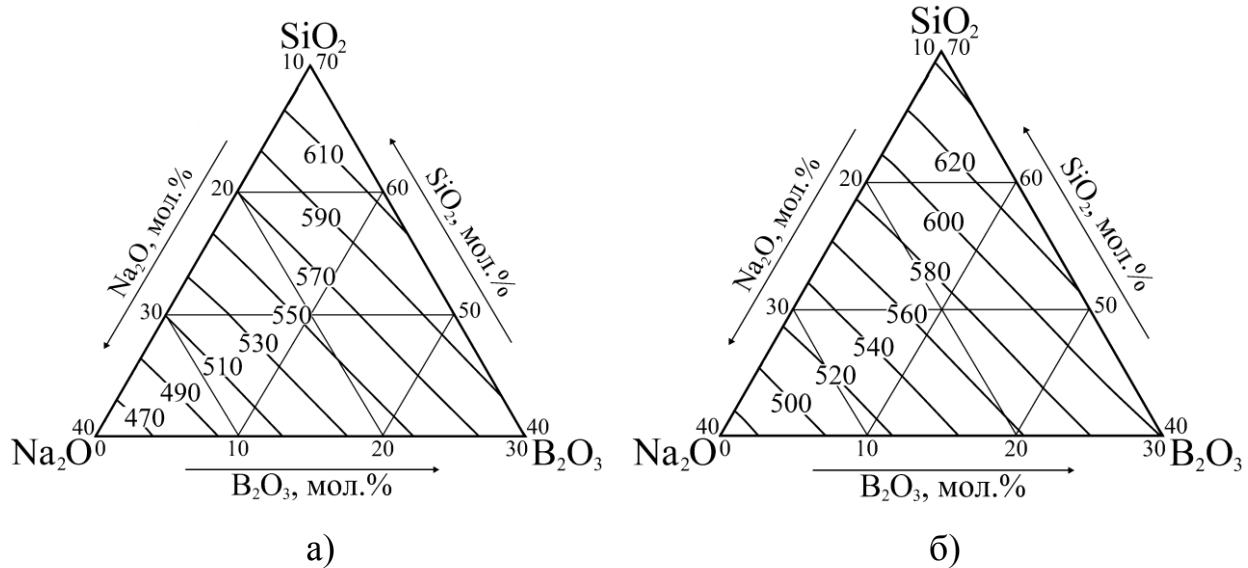


Рисунок 4.10 – Зависимость температуры, при которой $\lg\eta = 11,5$ (П), от содержания базовых компонентов в эмалевых стеклах следующих составов (мол. %): а) $x\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3\cdot(80-x-y)\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2\cdot 17(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MeO})$; б) $x\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3\cdot(80-x-y)\text{SiO}_2\cdot 13\text{TiO}_2\cdot 7(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MeO})$

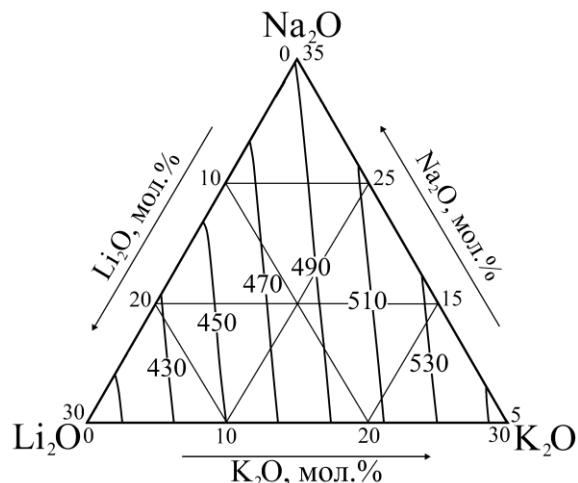


Рисунок 4.11 – Зависимость температуры, при которой $\lg\eta = 11,5$ (П), от содержания базовых компонентов в эмалевом стекле следующего состава (мол. %): $x\text{Li}_2\text{O}\cdot(35-x-y)\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{K}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 40\text{SiO}_2\cdot 13\text{TiO}_2\cdot 7(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MeO})$

В зависимости от содержания щелочных оксидов в стеклах значительному повышению температуры в области стеклования покрытий способствует замена в составе Li_2O на K_2O (рис. 4.11). Поэтому содержание K_2O в составе эмали должно быть ограничено 10 мол. %, для того чтобы температура, при которой вязкость

расплава равна $10^{11,5}$ П, достигла значений менее 450^0C и была достаточной для получения покрытий на алюминии.

Кроме вязкости на качество эмалевых покрытий оказывает существенное значение смачивающая способность расплава эмали поверхности металлической подложки.

Однако изучение только вязкости расплава при температурах обжига и температурах в интервале стеклования не может одновременно обеспечить требуемых рациональных технологических свойств (поверхностного натяжения, ТКЛР) эмалевого расплава и эксплуатационных характеристик (водоустойчивости) эмалевого стекла, достаточного для получения качественного покрытия. Ввиду этого было проведено исследование влияния содержания основных компонентов в указанных концентрационных сечениях на данные характеристики.

Как известно [121], лучшее смачивание имеет место при пониженных значениях поверхностного натяжения расплавов $(200-300) \cdot 10^{-3}$ Н/м, благодаря чему облегчается заплавление кратеров и углублений, образующихся в слое эмали при выходе газовых пузырьков из расплава. Поэтому информация о влиянии базовых компонентов на поверхностное натяжение расплавов эмалей является важной при выборе составов эмалевых фритт для получения на их основе сплошных покрытий.

На рис. 4.12, 4.13 представлены зависимости изменения поверхностного натяжения эмалевых расплавов от содержания в их составе базовых компонентов. Данные зависимости построены на основе математической модели разработанной в работе [104].

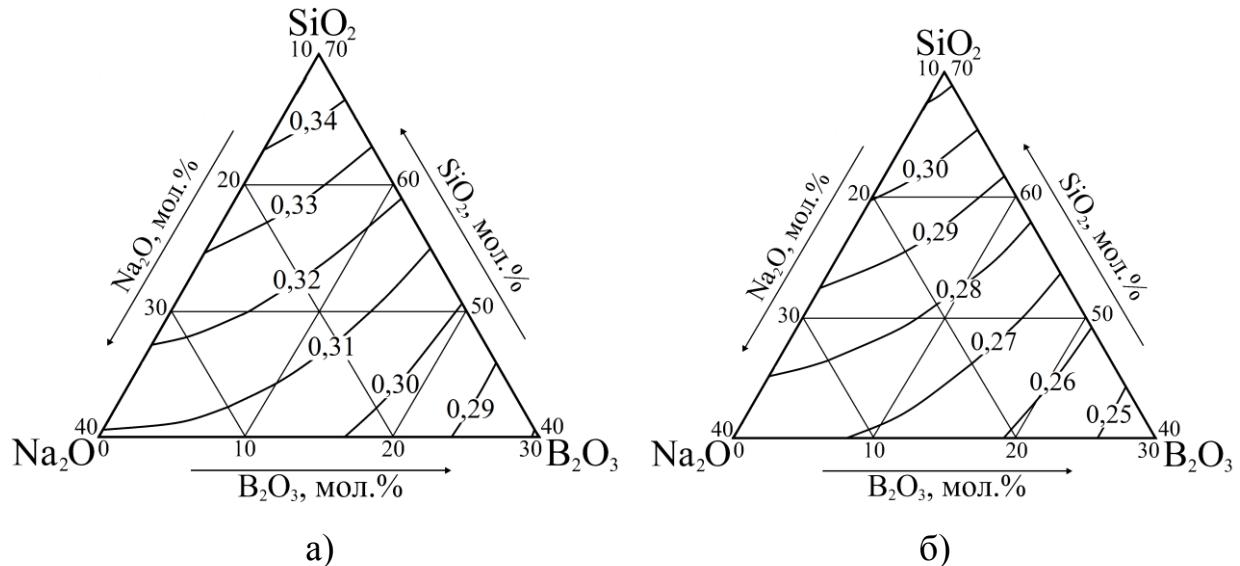


Рисунок 4.12 – Зависимость поверхностного натяжения (Н/м), от содержания базовых компонентов в эмалевых стеклах следующих составов (мол. %): а) $x\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3\cdot(80-x-y)\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2\cdot 17(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MeO})$; б) $x\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3\cdot(80-x-y)\text{SiO}_2\cdot 13\text{TiO}_2\cdot 7(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MeO})$

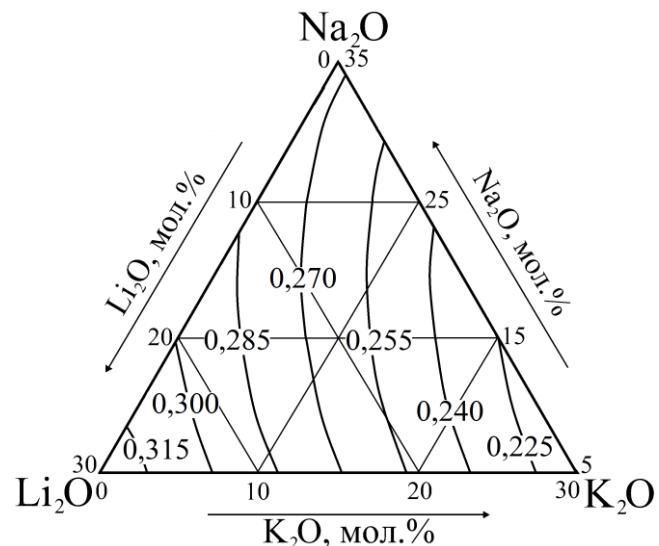


Рисунок 4.13 – Зависимость поверхностного натяжения (Н/м), от содержания базовых компонентов в эмалевом стекле следующего состава (мол. %): $x\text{Li}_2\text{O}\cdot(35-x-y)\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{K}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 40\text{SiO}_2\cdot 13\text{TiO}_2\cdot 7(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MeO})$

Из приведенных результатов (рис. 4.12, а) следует, что эмалевые покрытия с поверхностным натяжением менее 0,30 Н/м возможно получить на основе натрийборосиликатных стеклофритт с содержанием более 20 мол. % Na_2O и

17 мол.% B_2O_3 . Причем увеличение содержания B_2O_3 вместо Na_2O способствует снижению поверхностного натяжения эмалевых покрытий. Введение в состав оксида титана вместо Al_2O_3 , MgO , CaO , BaO , MnO и других оксидов способствует снижению поверхностного натяжения более чем на 0,03-0,04 Н/м (рис. 4.12, б).

Снижению поверхностного натяжения в стеклах с несколькими щелочными оксидами способствует замена в их составе Li_2O на K_2O (рис. 4.13). Введении в состав эмалевого стекла K_2O в количестве более 15 мол.% способствует снижению значений поверхностного натяжения эмали ниже 0,270 Н/м, обеспечивающих формирование качественного покрытия.

Для обоснованного выбора состава стеклофритт при получении согласованных по ТКЛР покрытий были использованы графики (рис. 4.14, 4.15), которые показывают влияние количественного содержания основных компонентов на коэффициент термического расширения стекла. Данные зависимости построены на основе математической модели разработанной в [105].

Из полученных данных следует, что увеличение в стекле содержания Na_2O вместо SiO_2 и B_2O_3 способствует значительному повышению его температурного коэффициента линейного расширения (рис. 4.14, а). Как показывают данные (рис. 4.14, б) введение оксида титана вместо Al_2O_3 , MgO , CaO , BaO , MnO и других оксидов снижает ТКЛР на $(5-10) \cdot 10^{-7} K^{-1}$.

Значительному повышению температурного коэффициента линейного расширения в системе с несколькими щелочными оксидами способствует замена в ее составе Li_2O на K_2O (рис. 4.15). При введении в состав эмалевого стекла K_2O в количестве более 10-15 мол.% ТКЛР стекол приобретает значение выше $150 \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Автором [122] подтверждается возможность применения стекол с указанным значением ТКЛР для нанесения на алюминий, возникающие напряжения компенсируются за счет вязкой податливости алюминия.

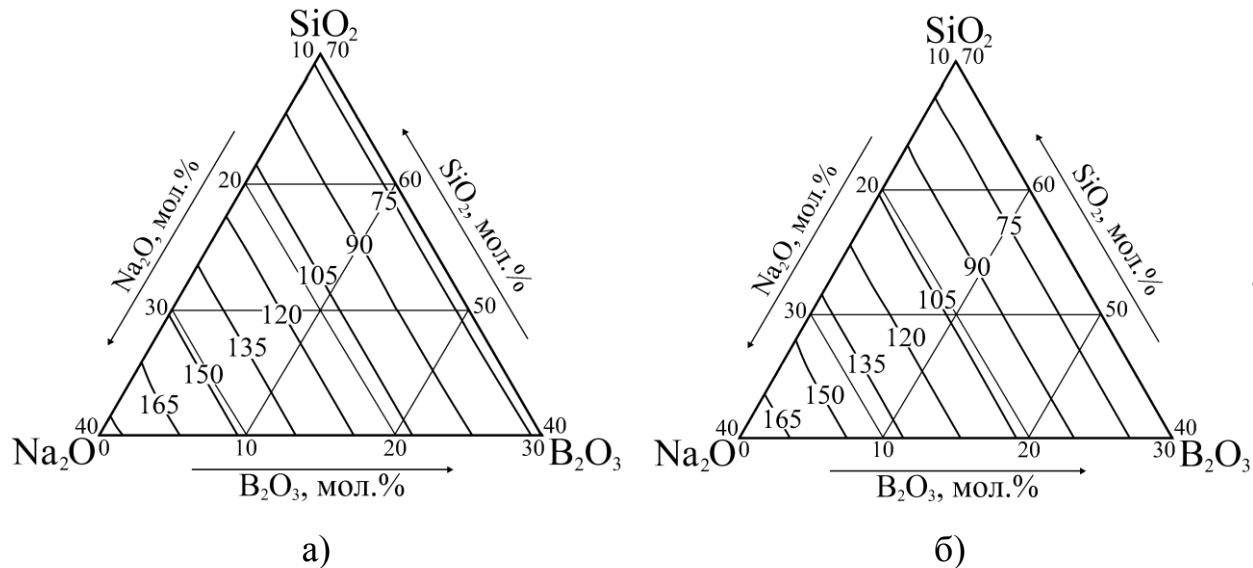


Рисунок 4.14 – Зависимость ТКЛР ($\alpha_{20-400} \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) от содержания базовых компонентов в эмалевых стеклах следующих составов (мол. %): а) $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (80-x-y)\text{SiO}_2 \cdot 3\text{TiO}_2 \cdot 17(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MeO})$; б) $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (80-x-y)\text{SiO}_2 \cdot 13\text{TiO}_2 \cdot 7(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MeO})$

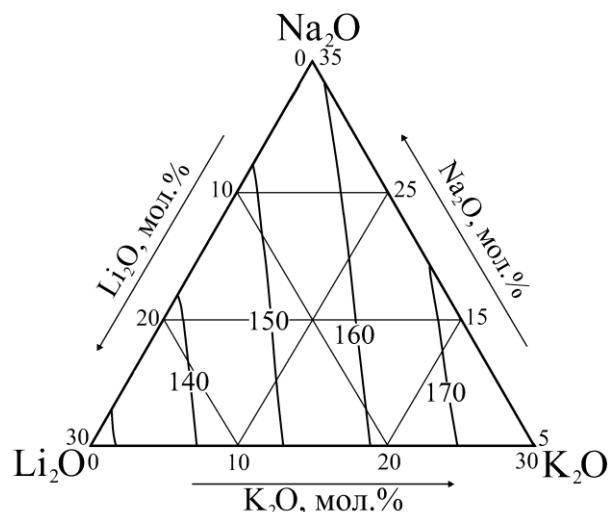


Рисунок 4.15 – Зависимость ТКЛР ($\alpha_{20-400} \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), от содержания базовых компонентов в эмалевом стекле следующего состава (мол. %): $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (35-x-y)\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 13\text{TiO}_2 \cdot 7(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MeO})$

Стеклофритты для получения электроизоляционных покрытий должны характеризоваться повышенными значениями электрического сопротивления. Поэтому в работе было исследовано влияние базовых компонентов на значения

удельного электрического сопротивления стекол при 150^0C (рис. 4.16, 4.17). Данные зависимости построены на основе математической модели разработанной в [104].

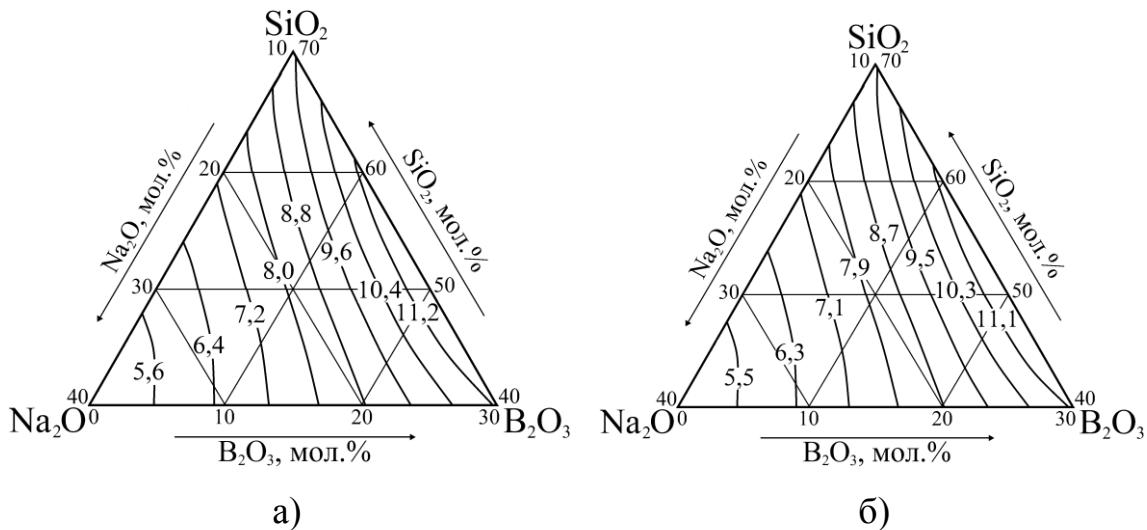


Рисунок 4.16 – Зависимость логарифма электросопротивления при 150^0C от содержания базовых компонентов в эмалевых стеклах следующих составов (мол. %): а) $x\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3\cdot(80-x-y)\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2\cdot 17(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MeO})$; б) $x\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3\cdot(80-x-y)\text{SiO}_2\cdot 13\text{TiO}_2\cdot 7(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MeO})$

Из данных приведенных на рис. 4.16, а) следует, что введение в состав натриевоборосиликатного стекла повышенного количества Na_2O (более 27 мол. %) приводит к значительному снижению его электрического сопротивления. Причем установленные закономерности практически не зависят от содержания в стекле TiO_2 (рис. 4.16, б)

Так как эмалевые покрытия с температурой обжига менее 600^0C могут быть получены на основе стеклофритт с повышенным содержанием щелочных оксидов, то повысить их электрическое сопротивление, как показывает рис. 4.17, возможно за счет так называемого «полищелочного эффекта».

При анализе полученных результатов исследований удалось установить, что стекла с повышенными значениями электрического сопротивления могут быть получены на основе стеклофритт с содержанием K_2O равным 11-19 мол. % и Li_2O равным 11-16 мол. %. Причем в системе с меньшим суммарным содержанием щелочей электросопротивление при указанных значениях K_2O и Li_2O несколько

меньше ($10^{10,4}$ Ом·см, рис. 4.17, а) нежели в стеклах с суммарным содержанием щелочей равным 35 мол.% ($10^{10,9}$ Ом·см, рис. 4.17, б).

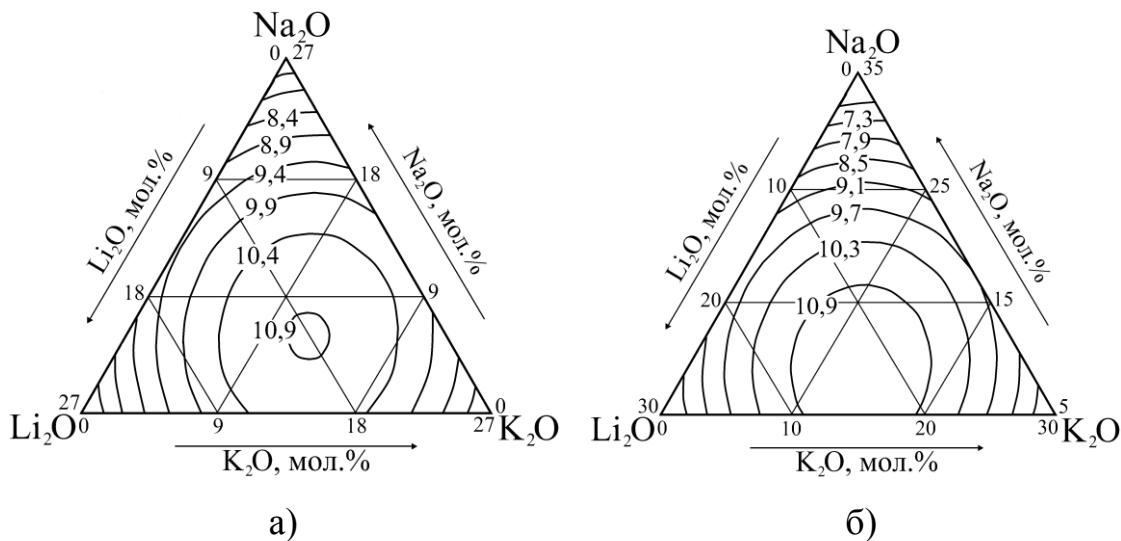


Рисунок 4.17 – Зависимость логарифма электросопротивления при 150^0C от содержания базовых компонентов в эмалевых стеклах следующих составов (мол.%): а) $x\text{Li}_2\text{O}\cdot(27-x-y)\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{K}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 40\text{SiO}_2\cdot 13\text{TiO}_2\cdot 15(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MeO})$; б) $x\text{Li}_2\text{O}\cdot(35-x-y)\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{K}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 40\text{SiO}_2\cdot 13\text{TiO}_2\cdot 7(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MeO})$

Необходимо также отметить, что для составов в которых количество оксидов лития, натрия и калия равное 27 мол.% количество оксида натрия не должно превышать 4-8 мол.%, а в системе в которой количество щелочных металлов увеличено за счет оксидов алюминия и двухвалентных металлов до 35 мол.% – Na_2O не должно превышать 5-16 мол.%. Данные ограничения следует учитывать, т.к. замена в составе эмалей оксида калия на оксид натрия способствует значительному уменьшению их удельного электрического сопротивления.

Многощелочные стекла отличаются низкой устойчивостью к действию химических реагентов, в частности к воде. Поэтому к электроизоляционным покрытиям предъявляют также повышенные требования по их водоустойчивости, т.к. известно [121], что поверхностная электропроводность зависит от образования на поверхности стекла тонкой гидратной пленки, обогащенной продуктами выщелачивания стекла. При повышении химической устойчивости стекла поверхностная электропроводность уменьшается и при температуре выше 100^0C

отсутствует. Также необходимо отметить, что при длительной работе деталей оборудования под действием электрического поля происходит разогрев и на поверхности конденсируется влага достаточная для ухудшения электрофизических свойств защитных покрытий. Поэтому важным качественным показателем поддержания электроизоляционных характеристик на требуемом уровне является изучение водоустойчивости стекол в зависимости от содержания базовых компонентов.

Зависимости водоустойчивости стеклофритт от содержания базовых компонентов представлены на рис. 4.18, 4.19. Данные зависимости построены на основе математической модели разработанной в [106].

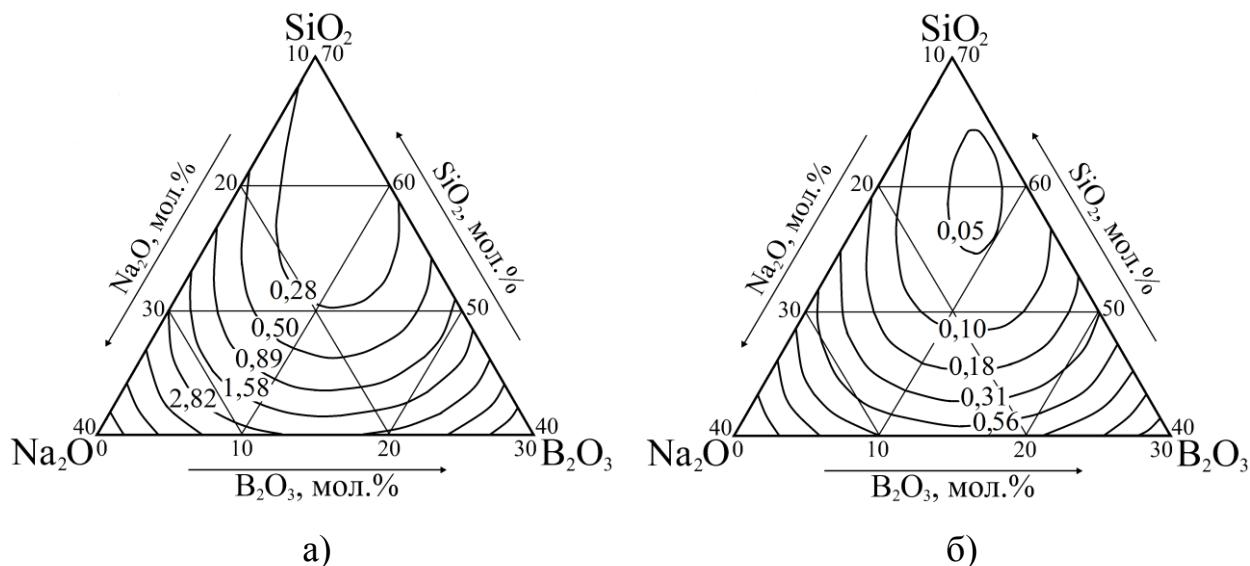


Рисунок 4.18 – Зависимость водоустойчивости (количество 0,01 н HCl, которая пошла на титрование, $\text{cm}^3/\text{г}$), от содержания базовых компонентов в эмалевых стеклах следующих составов (мол. %): а) $x\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3\cdot(80-x-y)\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2\cdot 17(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MeO})$; б) $x\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3\cdot(80-x-y)\text{SiO}_2\cdot 13\text{TiO}_2\cdot 7(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MeO})$

Из указанной на рис. 4.18, а) зависимости следует, что замена в щелочеборосиликатной системе SiO_2 как на Na_2O , так и на B_2O_3 приводит к резкому падению водоустойчивости, причем стекла, характеризующиеся III гидролитическим классом, возможно получить при содержании SiO_2

более 45 мол.%, а также одновременном содержании Na_2O менее 35 мол.% и B_2O_3 менее 15 мол.%. Исходя из полученных результатов исследований, приведенных на рис. 4.18 б) следует что, увеличение содержания диоксида титана в стекле с 3 мол.% до 13 мол.% повышает его химическую стойкость, фактически до II гидролитического класса в упомянутом концентрационном сечении. Подтверждение указанного действия диоксида титана на водоустойчивость стеклофритт находит в работе [106].

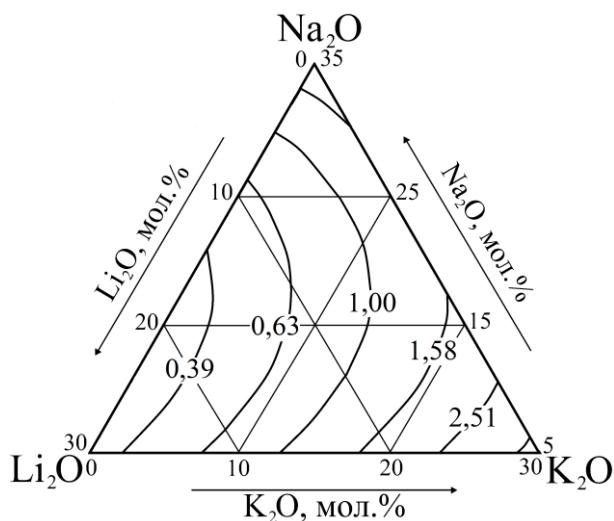
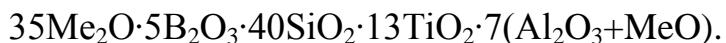
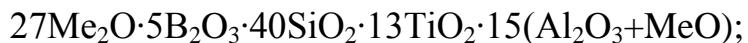


Рисунок 4.19 – Зависимость водоустойчивости (количество 0,01 н HCl , которая пошла на титрование, $\text{cm}^3/\text{г}$), от содержания базовых компонентов в эмалевом стекле следующего состава (мол. %): $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (35-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 13\text{TiO}_2 \cdot 7(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MeO})$

Анализ результатов исследований, приведенных на рис. 4.19, показывает, что замена в составе стекла Na_2O на Li_2O способствует повышению его водоустойчивости, замена Na_2O на K_2O наоборот значительно снижает его водоустойчивость. Поэтому содержание оксида калия в эмалях для алюминия не должно превышать 12 мол.%.

Таким образом, выполненный анализ свойств щелочеборосиликатных стекол показал, что основой для получения бессвинцовых электроизоляционных покрытий на алюминии с температурой обжига менее 600°C могут быть полищелочные стекла следующих химических формул:



Содержание компонентов в базовом стекле может изменяться в следующих пределах (мол. %): Li_2O 10-20; Na_2O 10-20; K_2O 5-15; $(\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ 38-45; TiO_2 9-13; $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MeO})$ 7-15, при суммарном содержании щелочных оксидов, равном 27-36 мол. %.

4.3 Подготовка поверхности алюминия перед эмалированием, приготовление паст для трафаретной печати, их нанесение и обжиг

Главным условием подготовки поверхности алюминия является обеспечение необходимой его чистоты. Установлено, что наиболее рациональными способами подготовки алюминия, с точки зрения получения в результате обжига бездефектных, равномерных покрытий, может считаться хроматная обработка [95], механическое обезжиривание алюминия в изопропиловом спирте и предварительное химическое меднение поверхности из раствора [123].

Рабочая температура раствора для меднения составляла $30\text{-}40^{\circ}\text{C}$, время обработки каждой поверхности алюминиевого образца площадью 25 см^2 составляла 15 с с последующим промыванием в холодной проточной воде. После освобождения образцов от следов стекающего раствора и его остатков происходила сушка образцов при температуре $200\text{-}250^{\circ}\text{C}$ в течение 2-3 мин и немедленное нанесение покрытий через трафарет.

Исходная фракция фритты стекла либо стекла с добавкой размером 0,5-1,0 мм подается на планетарную мельницу с халцедоновыми барабанами и мелющими телами, измельчается на сухую до удельной поверхности $600\text{-}650\text{ м}^2/\text{кг}$, отвечающая размеру частичек 9-12 мкм.

После в продукт размола добавляется органическая связка (5% этилцеллюлозы в растворе терpineола) в количестве 30-35 %, интенсивно перемешивается до образования гомогенной пасты.

На трафарете устанавливаем сетку №009. Зазор между трафаретом и алюминиевой поверхностью детали 0,5-0,7 мм. После нанесения первого слоя происходит сушка при 110^0C в течение 30-45 мин. После окончательного удаления влаги с поверхности покрытия происходит нанесение второго слоя покрытия, причем сетку трафарета подымают на 0,8-1,0 мм от алюминиевой детали с нанесенным первым слоем высушенного покрытия. Второй слой сушится аналогично первому (110^0C в течение 30-45 мин). Окончательно высушенное покрытие толщиной 0,8-1,0 мм идет на обжиг. Скорость подъема температуры с 20 до 590^0C составляет $3^0\text{C}/\text{мин}$. Суммарный подъем температуры с 20 до 590^0C занимает 190 мин, в течение 25-30 мин при конечной температуре происходит обжиг, далее медленное охлаждение до 20^0C .

4.4 Исследование добавок различных оксидов на свойства полищелочного стекла

В подразделе 4.2 установлено, что базовыми оксидами стеклофритт для получения электроизоляционных покрытий на алюминии являются Li_2O , Na_2O , K_2O , B_2O_3 , SiO_2 и TiO_2 при суммарном их содержании, равном 85-93 мол.%. Последующими исследованиями приоритетным является установление как качественного, так и количественного содержания других оксидов, которые могли бы положительно повлиять на формирования бездефектного покрытия с требуемым набором свойств.

Расчетными и экспериментальными исследованиями установлено [124], что основой для получения электроизоляционных покрытий на алюминии является полищелочное боросиликатное стекло со следующим содержанием оксидов (мол. %): Li_2O – 10; Na_2O – 11; K_2O – 15; BaO – 1; SrO – 1; ZnO – 3; B_2O_3 – 3; SiO_2 – 42; TiO_2 – 12; P_2O_5 – 2. Данное стекло характеризуется следующими свойствами, представленными в табл. 4.3.

Таблица 4.3 – Физико-химические свойства стекла для получения покрытия на алюминии

Водоустойчивость (количество 0,01 н HCl, которая пошла на титрование), см ³ /г, (гидролитический класс)	ТКЛР 10 ⁻⁷ , К ⁻¹ (20-400 ⁰ С)	ТНР, 0 ⁰ С	Удельное объемное электросопротивление при 150 ⁰ С, Ом·см
3,55 (5/98)	164,5	448	10 ^{9,8}

С целью повышения химической стойкости и уменьшения поверхностного натяжения в состав стекла вводили добавки CuO и ZrO₂ в количестве 0,5-3,0 мас.ч сверх 100 мас.ч шихты и добавки Bi₂O₃ в количестве 2-10 мас.ч сверх 100 мас.ч шихты. На рис. 4.20-4.23 представлены зависимости водоустойчивости, удельного электрического сопротивления, ТКЛР и ТНР стекла от содержания в его составе добавок указанных оксидов.

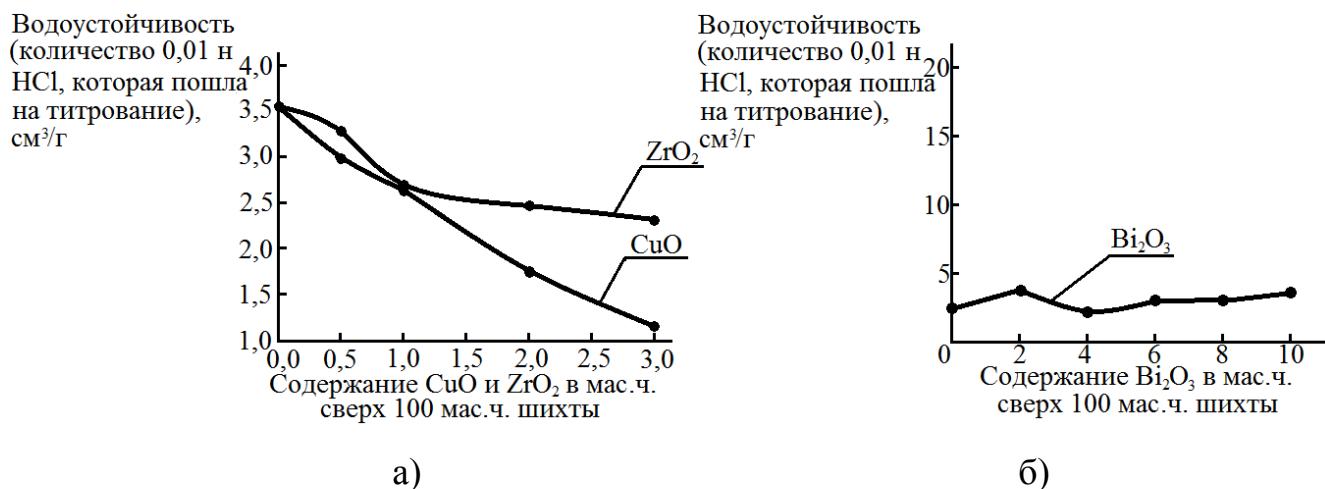


Рисунок 4.20 – Зависимость водоустойчивости (количество 0,01 н HCl, которая пошла на титрование, см³/г) эмали для алюминия с добавками CuO, ZrO₂ (а) и Bi₂O₃ (б)

Установлено (рис. 4.20, а), что введение в состав данного стекла добавок диоксида циркония и оксида меди способствует повышению водоустойчивости, которая характеризуется уменьшением количества 0,01 н раствора HCl, которое идет на титрование водной вытяжки, с 3,55 до 1,10 мл (4/98 гидролитический класс). Необходимо отметить, что добавки CuO способствовали повышению удельного

электрического сопротивления с $10^{9,8}$ до $10^{10,5}$ Ом·см и не влияли на значение ТКЛР эмали ($165 \cdot 10^{-7}$ К $^{-1}$), тогда как добавка ZrO_2 наоборот способствовала незначительному снижению термического коэффициента линейного расширения до $155 \cdot 10^{-7}$ К $^{-1}$, а значение удельного электрического сопротивления не менялось (рис. 4.21, а, рис. 4.22, а).

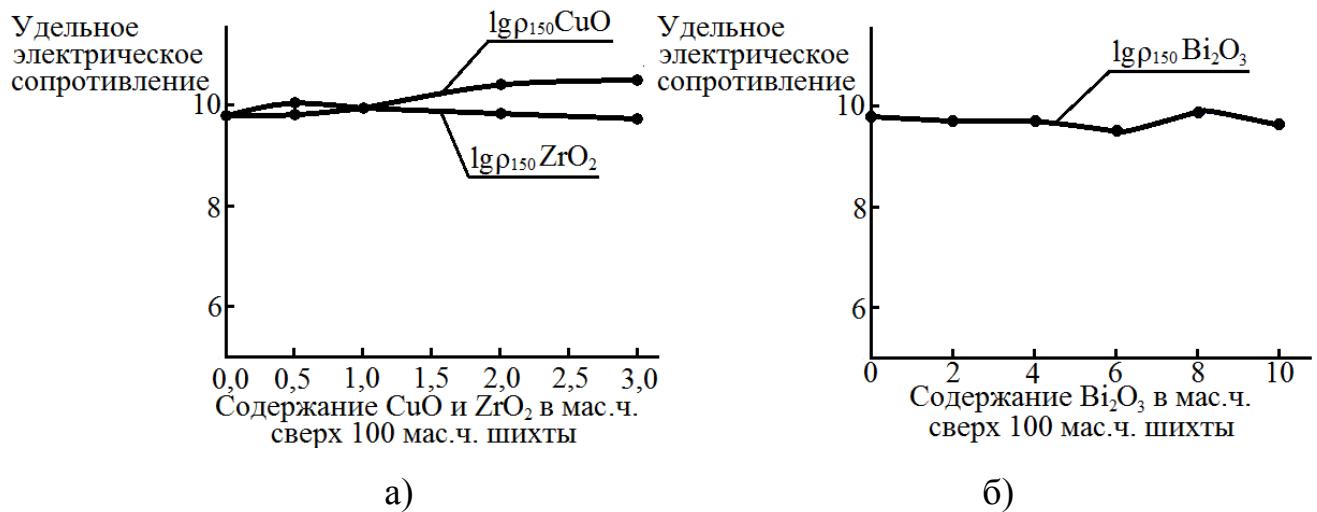


Рисунок 4.21 – Зависимость логарифма удельного электросопротивления при 150^0C эмали для алюминия с добавками CuO , ZrO_2 (а) и Bi_2O_3 (б)

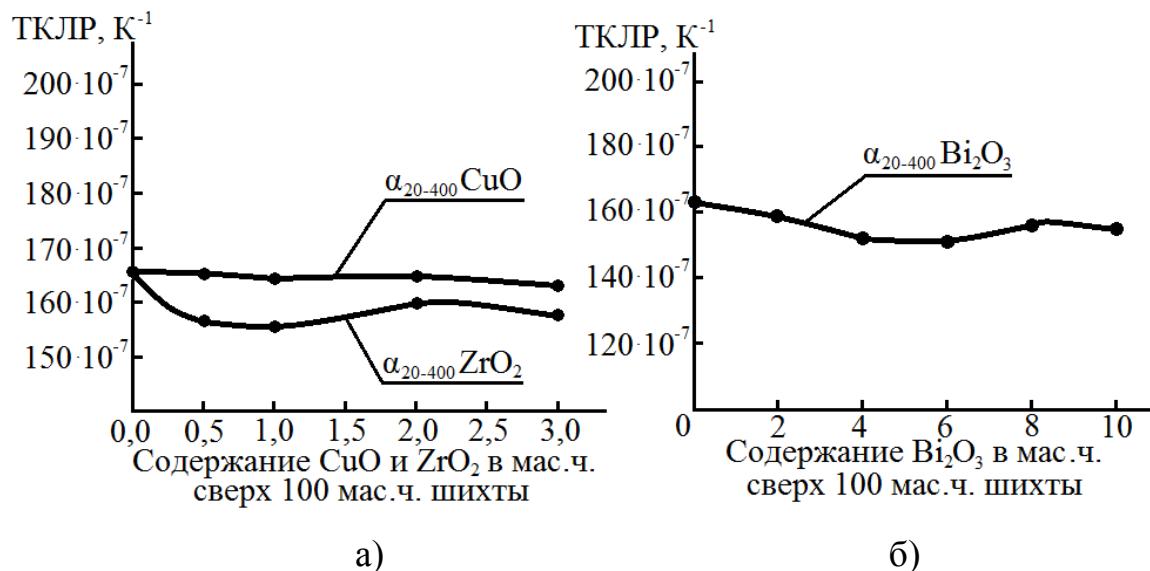


Рисунок 4.22 – Зависимость ТКЛР ($\alpha_{20-400} \cdot 10^{-7}$ К $^{-1}$) эмали для алюминия с добавками CuO , ZrO_2 (а) и Bi_2O_3 (б)

Добавки же оксида висмута в состав данного стекла неоднозначно влияют на химическую устойчивость, возможно из-за изменения валентности висмута (рис. 4.20, б). Его наличие практически не влияет на значение ТКЛР, ТНР и удельное электрическое сопротивление, но существенно улучшает растекание эмали на алюминии (рис. 4.22, б, рис. 4.23, б).

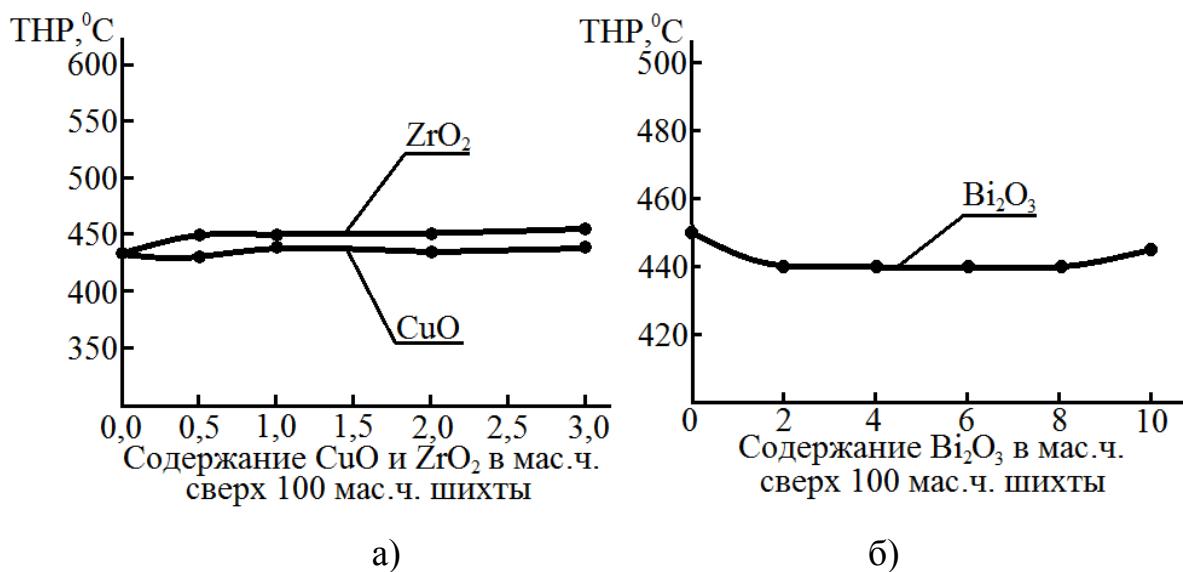


Рисунок 4.23 – Зависимость ТНР эмали для алюминия с добавками CuO, ZrO₂

(а) и Bi₂O₃ (б)

По результатам проведенных исследований структуры и химического состава контактного слоя алюминий-эмаль (рис. 4.24) выявлено влияние CuO, ZrO₂, Bi₂O₃ на расстекаемость и параметры формирования покрытий [125].

Как следует из приведенных на рис. 4.25 результатов исследований добавка оксида меди способствует более равномерному распределению оксида алюминия по толщине эмали, что способствует расширению контактной зоны, а соответственно, и увеличению прочности сцепления эмалевого покрытия с алюминиевой подложкой.

Оксид висмута же действует как поверхностно активный компонент, что хорошо согласуется с известными представлениями о строении стекол [126], сорбируясь на поверхности раздела фаз эмаль-алюминий, улучшает расстекаемость эмали по поверхности металла, что подтверждается данными

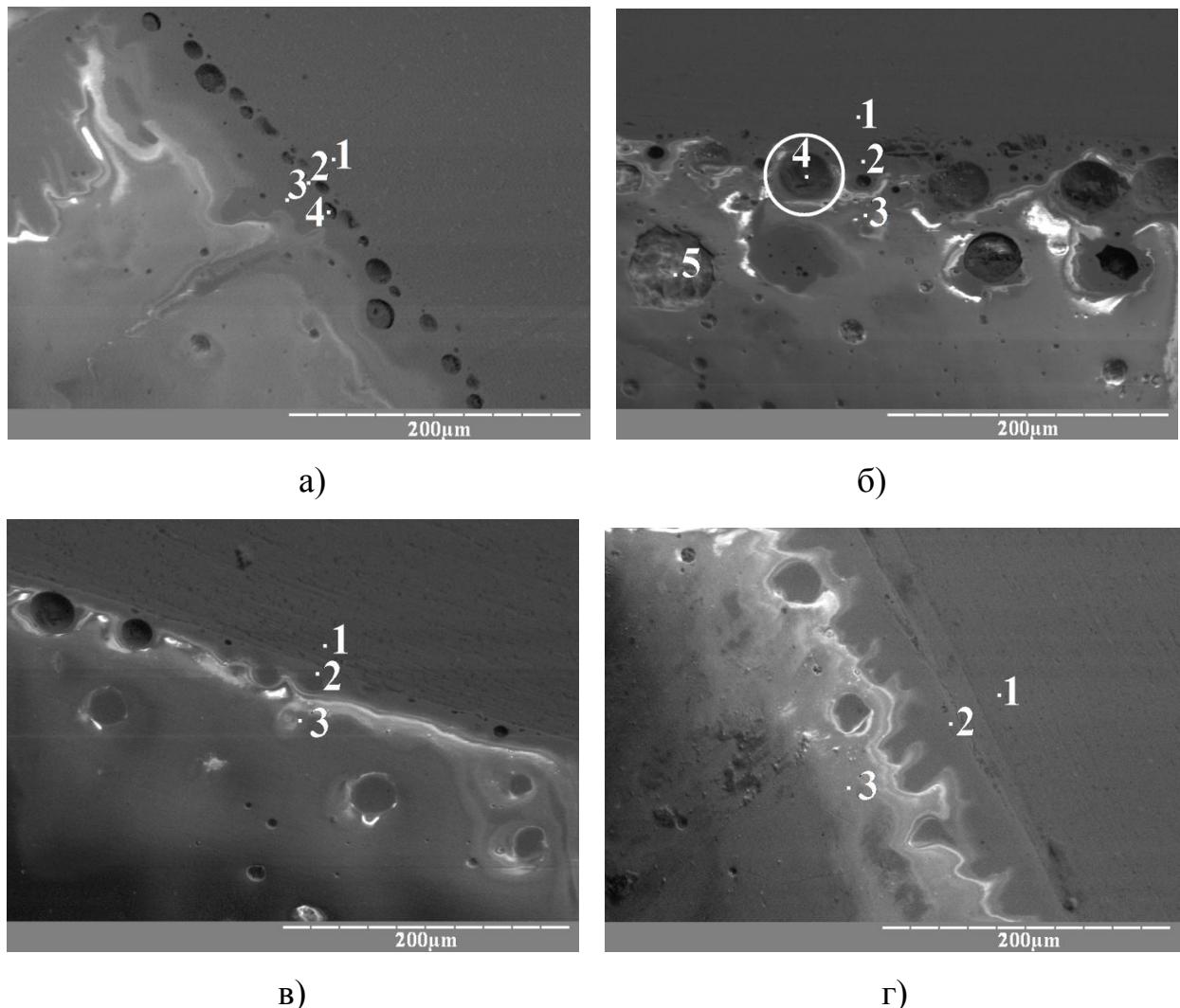


Рисунок 4.24 – РЭМ-снимки поперечных срезов образца с покрытием на основе эмали для алюминия (а), а также эмалей с добавками 4 мас.ч Bi_2O_3 (б), 1 мас.ч ZrO_2 (в) и 3 мас.ч CuO (г): 1 – алюминий; 2 – контактная зона; 3 – эмаль; 4,5 – дополнительные точки

химического анализа (рис. 4.25) и визуальной оценки стеклопокрытия. На рис. 4.24 (б) белым кругом выделена область с повышенным содержанием оксида висмута.

Установлено, что в наибольшей степени повышению водоустойчивости и удельного электрического сопротивления стекол способствует введение в их состав добавки оксида меди и диоксида циркония. При этом требуемое растекание и прочное сцепление эмальпокрытия с алюминием достигается введением в состав оксида висмута и меди.

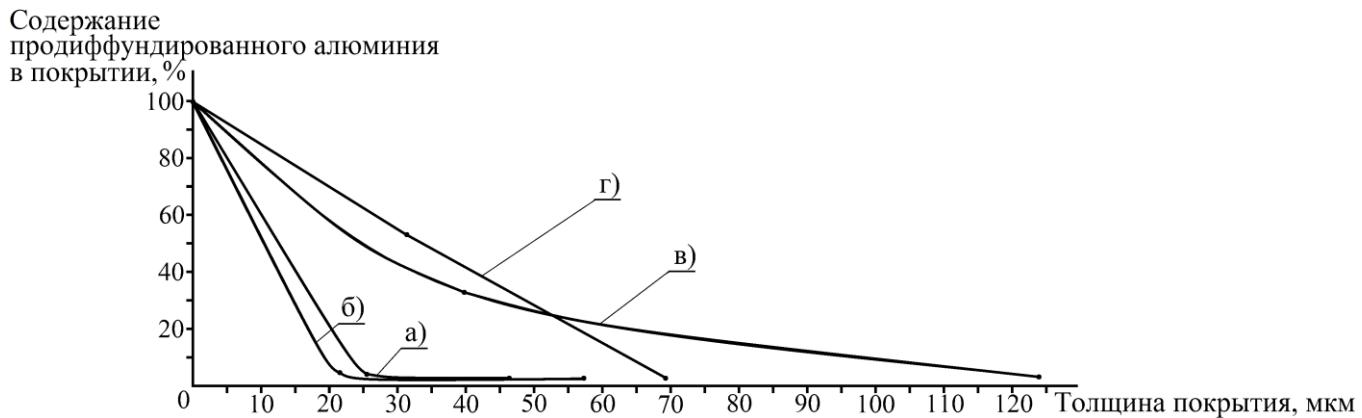


Рисунок 4.25 – Распределение алюминия в системе алюминий – контактная зона – эмаль: а) эмаль для алюминия; б) то же с 1 мас.ч ZrO_2 сверх 100 мас.ч шихты; в) то же с 3 мас.ч CuO сверх 100 мас.ч шихты; г) то же с 4 мас.ч Bi_2O_3 сверх 100 мас.ч шихты

Поэтому научный и практический интерес представляет установление качественного и количественного содержания как основных, так и дополнительных компонентов в эмалях.

4.5 Оптимизация состава стеклофритт для получения электроизоляционных покрытий на алюминии

По данным патентной и технической литературы [124, 126] в состав эмалей различного назначения с целью улучшения их свойств могут дополнительно входить также следующие оксиды: P_2O_5 , V_2O_5 , CaO , SrO , BaO , ZnO , MnO , CoO , CuO , Al_2O_3 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 и др. В результате проведенных исследований установлено, что в эмалях электротехнического назначения для обеспечения требуемых характеристик по водоустойчивости, ТКЛР, ТНР и электросопротивлению должно присутствовать не более 3 мас.ч. оксида (II) меди и оксида (IV) циркония, а также до 4 мас.ч. оксида (III) висмута. Установлено также, что использование калиевых составов стекол ограничено невысокой водоустойчивостью при сохранении достаточно высокого ТКЛР и требуемых электрофизических свойств.

Поэтому с целью обоснования качественного и количественного содержания как основных, так и дополнительных компонентов в эмалях была проведена оптимизация практических составов стеклофритт для получения электроизоляционных покрытий на алюминии. Выбор оптимальных составов стеклофритт осуществляли методами как линейного, так и нелинейного программирования [107] с использованием пакета прикладных программ MathCAD 14. Пример программы для выбора оптимального состава стекла приведен в приложении А.

При оптимизации состава стекла предполагали нахождение такого содержания компонентов в нем, при котором достигается максимальное или минимальное значение целевой функции при одновременном удовлетворении всех требований на заданные ограничения как по содержанию компонентов в стекле, так и по значениям его свойств.

Типовая математическая модель оптимационной задачи в этом случае может быть записана следующим образом.

Целевая функция:

$$F = c_1x_1 + c_2x_2 + \dots + c_nx_n \rightarrow \max (\min).$$

Система ограничений на свойства стекла и содержание компонентов:

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n \geq (\leq, =) b_1$$

$$a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n \geq (\leq, =) b_2$$

$$\dots$$

$$a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + \dots + a_{mn}x_n \geq (\leq, =) b_m$$

$$x_1, x_2, \dots, x_n \geq 0$$

где F – целевая функция (критерий оптимизации);

x_i – неизвестные переменные (содержание i -го оксида в стекле);

c_i, a_{ij} – коэффициенты в формулах для расчета свойств;

b_j – заданные значения j -го ограничения;

n – количество неизвестных переменных (количество компонентов);

т – количество ограничений, которые могут быть представлены в виде системы уравнений и неравенств.

В основу математических моделей оптимационных задач данной работы были положены математические модели, которые описывают зависимость свойств стекол от их состава и температуры [104-106, 127, 128], а также ограничения на содержание базовых компонентов, которые установлены выше. Было составлено несколько вариантов оптимационных задач, которые отличались между собой в основном целевой функцией, в качестве которой были максимальное значение ТКЛР или минимальное значение водоустойчивости стеклофритт.

Наиболее вероятные компоненты и заданные пределы содержания их в стеклофриттах для эмалевых покрытий на алюминии представлены в табл. 4.4.

Таблица 4.4 – Пределы содержания компонентов в составах стеклофритт

№ п/п	Оксиды	Min	Max
1	SiO ₂	36,0	60,0
2	B ₂ O ₃	1,0	10,0
3	P ₂ O ₅	0,0	1,5
4	TiO ₂	3,0	12,0
5	ZrO ₂	0,0	3,0
6	Al ₂ O ₃	0,0	3,0
7	Bi ₂ O ₃	0,0	1,5
8	Li ₂ O	5,0	15,0
9	Na ₂ O	5,0	20,0
10	K ₂ O	1,0	15,0
11	MgO	0,0	8,0
12	CaO	0,0	8,0
13	SrO	0,0	8,0
14	BaO	0,0	8,0
15	ZnO	0,0	8,0
16	MnO	0,0	4,0
17	Fe ₂ O ₃	0,0	1,0
18	CoO	0,3	1,0
19	CuO	0,0	2,5
20	V ₂ O ₅	0,0	2,0
21	F ⁻	0,0	1,0

Заданные ограничения по значениям свойств стеклофритт для эмалевых покрытий на алюминии представлены в табл. 4.5.

Таблица 4.5 – Заданные ограничения на значения свойств стеклофритт

№ п/п	Наименование свойства	Min	Max
1	Вязкость расплава при температуре варки 1100 ⁰ С, П	-	10 ²
2	Вязкость расплава при температуре обжига 600 ⁰ С, П	10 ^{2,5}	10 ^{3,5}
3	Температура при которой $\eta=10^{15}$ П, ⁰ С	-	450
4	Поверхностное натяжение при температуре обжига, Н/м	-	0,275
5	Температурный коэффициент линейного расширения, $\alpha_{20-400} \cdot 10^7$, К ⁻¹	110	170
6	Водоустойчивость стеклофритт (количество 0,01 н HCl, которая пошла на титрование), В, см ³ /г	-	3

При составлении дополнительных ограничений на состав стеклофритт было учтено также то, что суммарное содержание базовых компонентов Li₂O, Na₂O, K₂O, B₂O₃, SiO₂ в эмалевом стекле должно находиться в пределах 70-89 мол.%, а содержание щелочных оксидов – в пределах 25-36 мол.%.

В результате решения оптимизационных задач были получены ряд базовых составов стеклофритт для получения электроизоляционных покрытий на алюминии (табл. 4.6).

Таблица 4.6 – Химические составы базовых стекол для получения электроизоляционных покрытий на алюминии

№ п/п	Оксиды	Содержание компонентов в стеклах, мол. %				
		Al-1	Al-2	Al-3	Al-4	Al-5
1	2	3	4	5	6	7
1	SiO ₂	42,80	42,80	36,00	36,00	37,00
2	B ₂ O ₃	6,43	6,43	10,00	6,00	8,00
3	P ₂ O ₅	1,04	1,04	-	0,59	-
4	TiO ₂	11,00	11,00	7,69	12,00	12,00
5	ZrO ₂	0,50	0,50	-	-	0,37
6	Al ₂ O ₃	0,67	0,67	-	-	-
7	Bi ₂ O ₃	1,00	1,00	-	-	-
8	Li ₂ O	7,00	-	11,05	9,44	10,28
9	Na ₂ O	13,00	20,00	9,95	11,56	10,72

Продолжение табл. 4.6

1	2	3	4	5	6	7
10	K ₂ O	7,00	7,00	15,00	15,00	15,00
11	CaO	1,84	1,84	-	-	-
12	SrO	0,65	0,65	-	-	-
13	BaO	0,65	0,65	7,81	0,91	-
14	ZnO	2,17	2,17	-	-	-
15	MnO	-	-	-	4,00	2,13
16	Fe ₂ O ₃	0,75	0,75	-	1,00	1,00
17	CoO	1,00	1,00	-	1,00	1,00
18	CuO	0,50	0,50	2,50	2,50	2,50
19	V ₂ O ₅	2,00	2,00	-	-	-
20	F [*]	-	-	1,00	-	1,00

^{*}) количество грамм-атомов фтора на 100 молей стекла.

Стекла указанных составов были сварены в лабораторных условиях и определены их физико-химические свойства, значения которых приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7 – Физико-химические свойства базовых составов стекол

№ п/п	Наименование свойств стекол	Номер базового стекла				
		Al-1	Al-2	Al-3	Al-4	Al-5
1	Водоустойчивость (количество 0,01 н HCl, которая пошла на титрование), В, см ³ /г, (гидролитический класс)	0,32 (3/98)	0,17 (2/98)	2,23 (5/98)	0,43 (3/98)	0,61 (3/98)
2	ТКЛР, К ⁻¹	$\alpha_{20-300} \cdot 10^7$	109,4	118,5	128,2	131,3
		$\alpha_{20-400} \cdot 10^7$	122,6	127,2	138,1	139,4
3	ТНР, °C		460	470	430	445
4	Удельное электросопротивление, Ом·см, при 150°C при 300°C	$10^{10,5}$ $10^{6,9}$	$10^{9,7}$ $10^{6,5}$	$10^{11,2}$ $10^{7,4}$	$10^{12,0}$ $10^{7,7}$	$10^{11,7}$ $10^{7,4}$
5	Тк-100, °C	245	220	268	286	273

Базовые эмалевые стекла характеризуются значением ТКЛР $(123-152) \cdot 10^{-7}$ К⁻¹ в интервале температур 20-400°C, температурой начала размягчения 405-470°C, а также значением удельного электрического сопротивления при 150 °C равным $10^{9,7}-10^{12,0}$ Ом·см.

Термограммы составов стекол Al-1 и Al-2 характеризуются эндоэффектами в интервале температур $690\text{-}730^{\circ}\text{C}$, свидетельствующими об их плавлении, а экзоэффекты в интервале $720\text{-}780^{\circ}\text{C}$ – о незначительной кристаллизации (рис. 4.26, а, б), хотя данная кристаллизация не входит в интервалы варырования температур, при которых обжигается покрытие, поэтому этими данными можно пренебречь. Термограммы составов стекол Al-3 – Al-5 имеют экзоэффекты, что свидетельствует об их способности к кристаллизации в температурном интервале $490\text{-}600^{\circ}\text{C}$ (рис. 4.26, в, г, д).

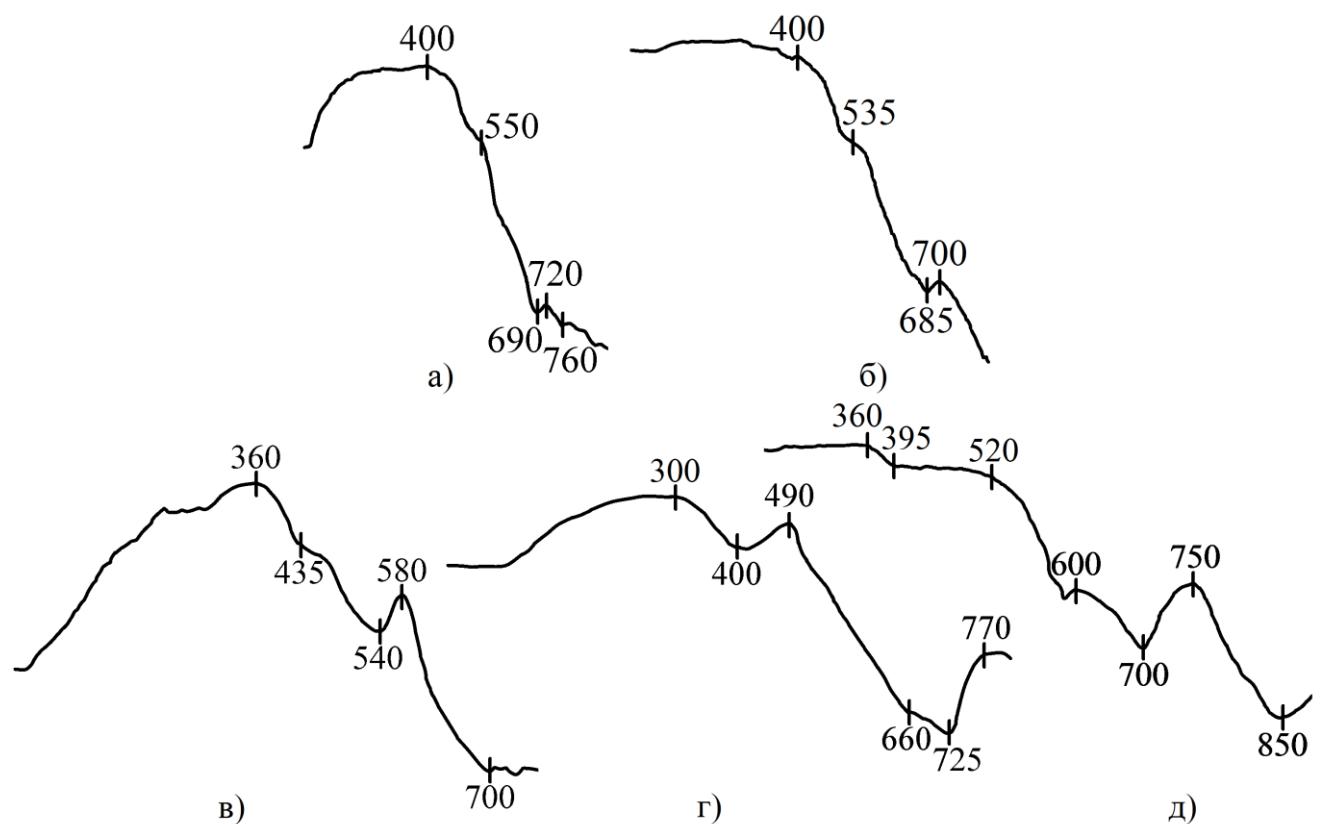


Рисунок 4.26 – Кривые ДТА базовых составов стекол для электроизоляционных покрытий на алюминии: а – Al-1, б – Al-2, в – Al-3, г – Al-4, д – Al-5

Рентгенофазовый анализ термообработанных стекол Al-3 – Al-5 (рис. 4.27, 4.28) показал, что состав Al-3 (рис. 4.27, а) содержит $2\text{BaO}\cdot\text{TiO}_2\cdot2\text{SiO}_2$ (фресноит), который согласно [129] обладает высокими температурами образования и плавления (свыше 600°C). Медленное охлаждение стеклокристаллического материала на

основе Al-3 приводит к возрастанию кристаллизационной способности стекла (рис. 4.27, б).

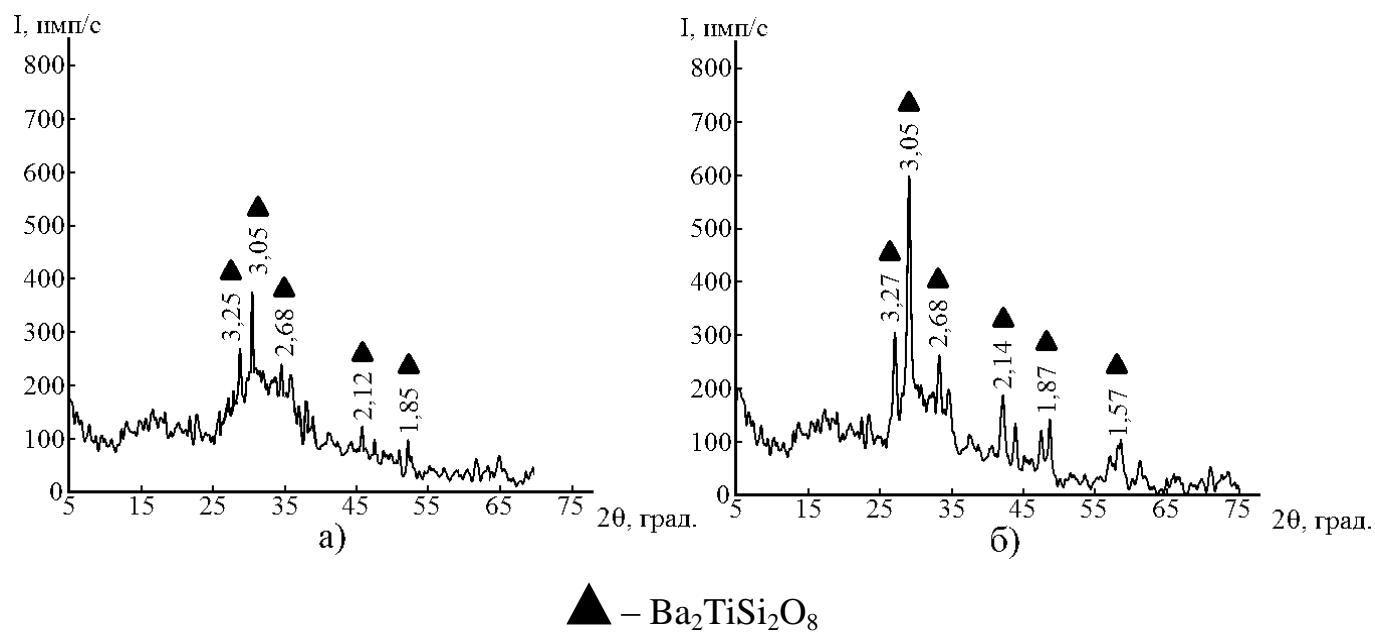


Рисунок 4.27 – Рентгенофазовый анализ стеклокристаллического материала на основе стекла Al-3: а) обжиг 570-590⁰С в течение 25-30 мин с резким охлаждением до 20⁰С; б) то же самое с медленным охлаждением до 20⁰С.

Составы Al-4 и Al-5 по своему химическому составу близки, поэтому рентгенофазовому анализу подвергался только стеклокристаллический материал на основе стекла Al-5 (рис. 4.28).

Кристаллическая фаза указанного состава, образованная при температуре обжига 570-590⁰С в течение 25-30 мин, представлена в основном Li_2TiO_3 (рис. 4.28, а), который по литературным данным обладает термическим коэффициентом линейного расширения равным $\alpha_{100-600}=215 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [130]. Медленное охлаждение стеклокристаллического материала на основе Al-5 не приводит к увеличению интенсивности дифракционных пиков (рис. 4.28, б).

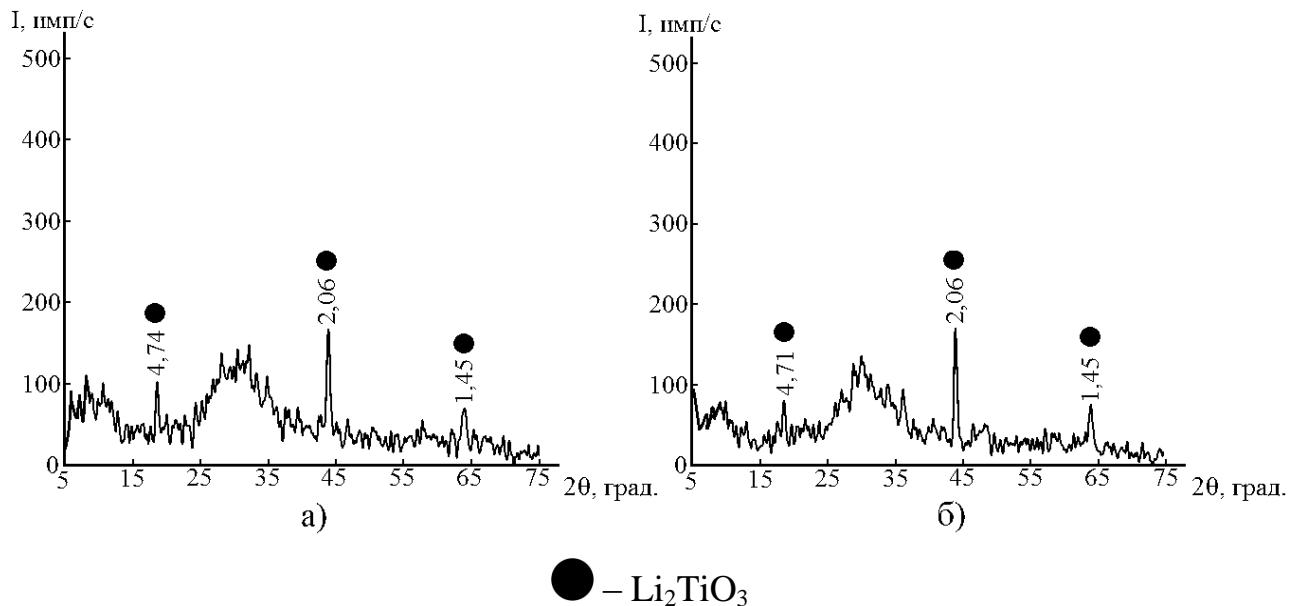


Рисунок 4.28 – Рентгенофазовый анализ стеклокристаллического материала на основе стекла Al-5: а) обжиг 570-590⁰С в течение 25-30 мин с резким охлаждением до 20⁰С; б) то же самое с медленным охлаждением до 20⁰С.

Способность стеклоосновов Al-3 – Al-5 при температуре обжига сначала растекаться по поверхности алюминия, образуя равномерное покрытие, а затем кристаллизоваться в объеме является важным качеством электроизоляционного покрытия. Таким образом, разработанные составы эмалевого стекла могут быть использованы для получения на их основе электроизоляционного стеклопокрытия на алюминии по шликерно-обжиговой технологии. Эти покрытия по комплексу своих основных физико-химических свойств удовлетворяют требованиям, предъявляемым к диэлектрическим покрытиям для маломощных пленочных электронагревателей.

4.6 Исследование свойств покрытий на основе некристаллизующихся стекол

Изучение влияния степени дисперсности измельченных фритт, представляют научный и практический интерес, поскольку порошки материалов должны отвечать определенным требованиям по удельной поверхности в зависимости от метода нанесения покрытия на поверхность металла. Так, удельная поверхность порошков стекол для нанесения методом облива, должна быть 200-280 м²/кг [91], а для

нанесения методом трафаретной печати – 500-550 м²/кг [131]. Причем в последнем случае, на способность эмали при обжиге образовывать сплошное покрытие влияет как дисперсионная среда, в которой находятся частицы стекол в пасте для нанесения, так и плотность высушенного покрытия перед обжигом.

По результатам анализа электрофизических и химических свойств выбран состав Al-2 (табл. 4.6, 4.7), который характеризуются II гидролитическим классом, температурным коэффициентом линейного расширения $\alpha_{20-400}=127,2 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹, удельным электрическим сопротивлением при 150⁰С равным 10^{9,7} Ом·см и температурой начала размягчения 470⁰С.

Для некристаллизующихся базовых составов определена химическая устойчивость покрытий методом «капли» (табл. 4.8).

Таблица 4.8 – Химическая устойчивость стеклопокрытий для алюминия

Номер стекла	Продолжительность действия 4%-ой уксусной кислоты, мин.	Химическая устойчивость покрытий	Продолжительность действия 10%-ой лимонной кислоты, мин.	Класс химической устойчивости
Al-1	1, 3, 5, 10	+	1, 3, 5, 10	A
Al-2	1, 3, 5, 10	+	1, 3, 5, 10	A

Указанный состав был использован для определения рационального гранулометрического состава фритты с точки зрения покровной способности шлифера при температуре обжига.

Фритты измельчались до удельной поверхности, равной S₁=133, S₂=264 и S₃=617 м²/кг. Указанные значения удельной поверхности отвечают координатам узловых точек симплексных решеток, которые использовались при планировании эксперимента. Оценка условий образования сплошной, бездефектной поверхности эмалевого покрытия различного гранулометрического состава на алюминии осуществлялась с помощью нагревательной приставки к оптическому микроскопу (рис. 2.1). Все покрытия наносились методом облива в среде изопропилового спирта.

На рис. 4.29 приведенные температурные зависимости отдельных стадий формирования покрытий и ширина трещин-разрывов на стадии их слияния в зависимости от дисперсности стеклоосновы.

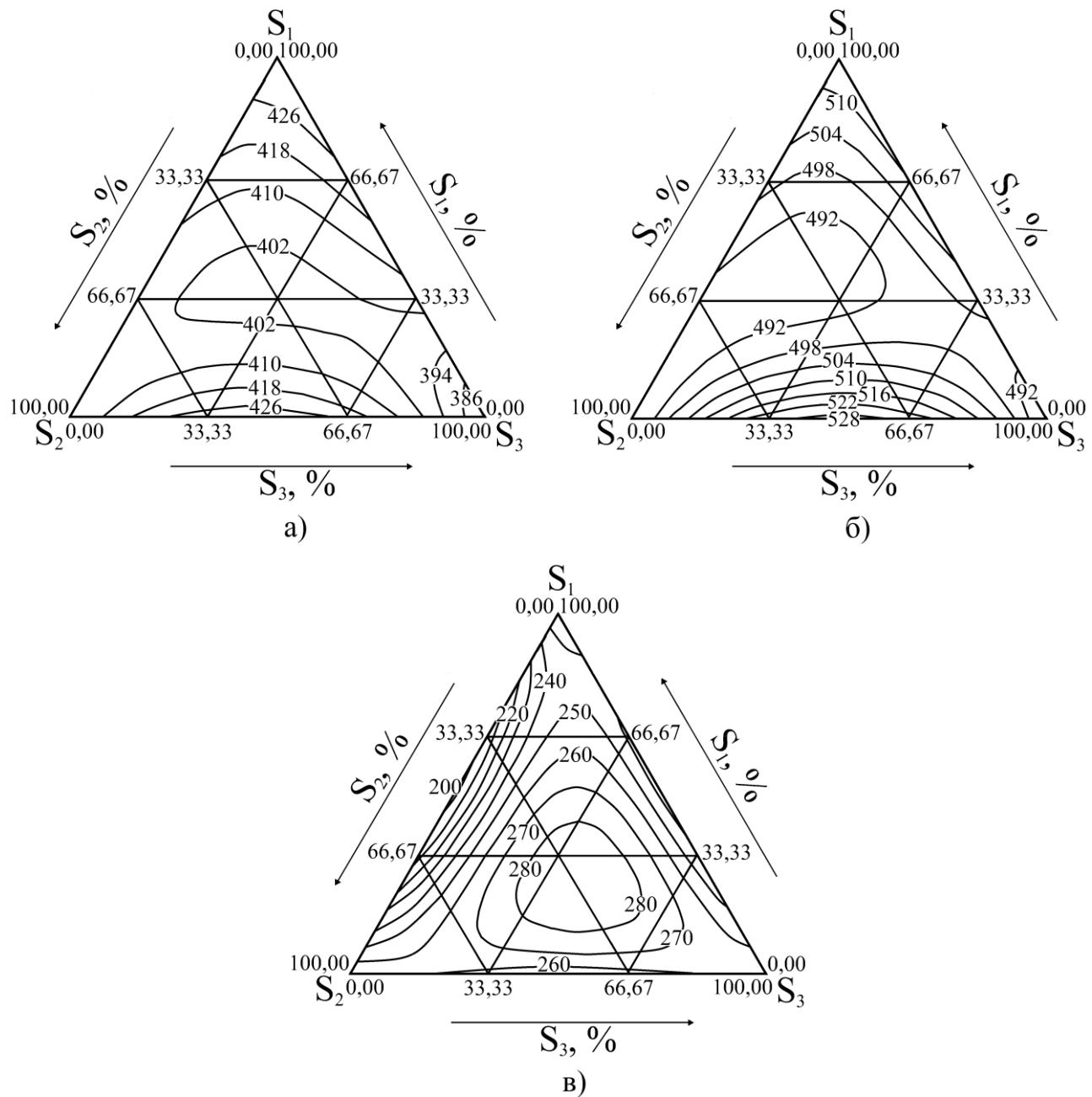


Рисунок 4.29 – Изолинии равного уровня температуры начала трещинообразования, ^0C (а), слияния трещин, ^0C (б) и ширины дефектных трещин на стадии их слияния, мкм (в) в зависимости от дисперсности стеклоосновы А1-2

Анализ результатов микроскопических исследований показывает, что наиболее рациональный с точки зрения температур формирования сплошного покрытия и образования минимальных размеров трещин являются составы с содержанием

первой и второй фракции равной 33,33 и 66,67 % соответственно ($S_{уд}=220 \text{ м}^2/\text{кг}$) и состав с преимущественным содержанием только второй фракции ($S_{уд}=264 \text{ м}^2/\text{кг}$).

Изменение дисперсности стекла фактически не влияет на дилатометрические характеристики, а развитие трещин хоть и снижается в областях указанных составов, но окончательно не ликвидируется. Это явление связано, на наш взгляд, с расширением алюминия. Поэтому, представляют научный и практический интерес исследования, направленные на сокращение разницы в тепловом расширении между металлом и покрытием, способствующие повышению сплошности стеклослоя покрытия и его электрофизических свойств.

К компонентам, которые обладают высоким термическим расширением, относятся, прежде всего, различные кристаллические модификации кремнезема, которые при добавлении в эмаль не будут способствовать ухудшению ее эксплуатационных характеристик. В качестве кристаллической добавки использовался динас (рис. 4.30) – огнеупорный материал, который содержит не менее 93% SiO_2 , в результате длительного воздействия высокой температуры в котором происходят модификационные превращения зерен кварца с образованием кристобалита, что подтверждается данными РФА.

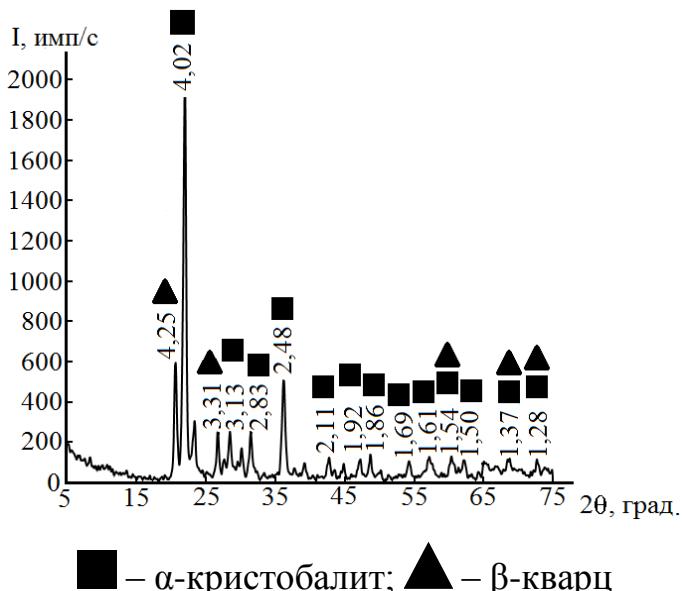


Рисунок 4.30 – Рентгенограмма порошка отработанного динасового огнеупора

Эти фазы по сравнению с кварцем, имеют температурный коэффициент линейного расширения, доходящий до $\alpha_{20-300}=490\cdot10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [132].

По результатам исследований, проведенных с добавками тонкомолотого динаса ($S=650-700 \text{ м}^2/\text{кг}$), наиболее приемлемой с точки зрения электроизоляционных и дилатометрических характеристик стеклокомпозитов является добавка в количестве 20 мас.ч сверх 100 мас.ч стекла (рис. 4.31).

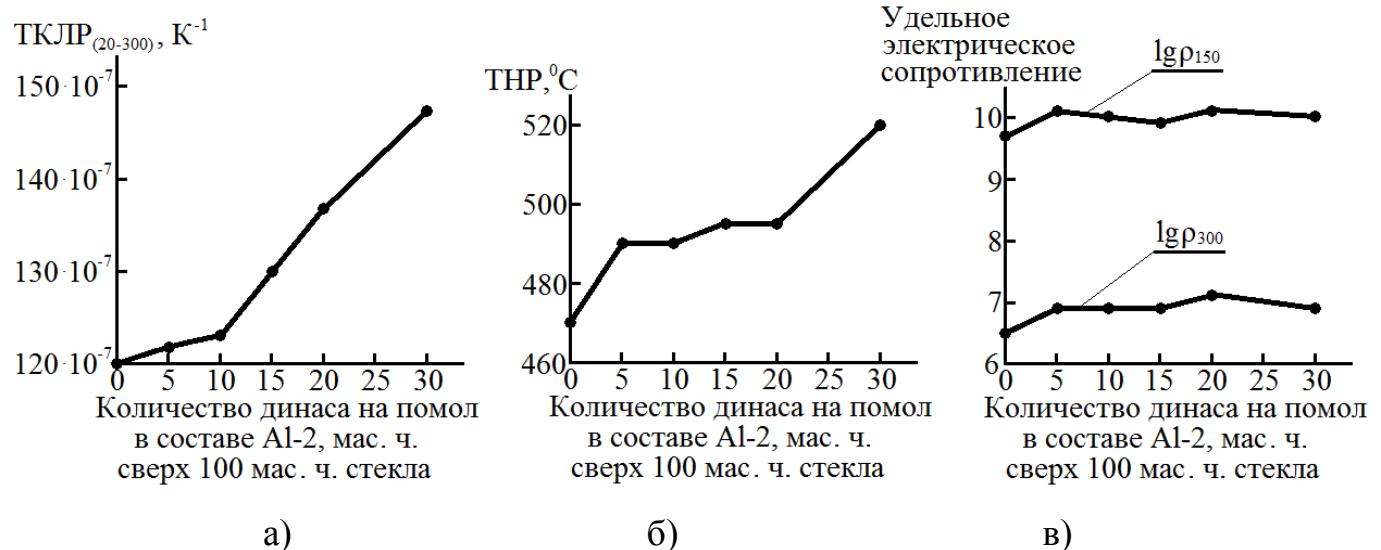


Рисунок 4.31 – Зависимость ТКЛР в интервале температур 20-300 $^{\circ}\text{C}$ (а), ТНР (б) и логарифма удельного электрического сопротивления (в) от количества добавки динаса ($S_{\text{уд}}=650-700 \text{ м}^2/\text{кг}$) на помол

Все дальнейшие исследования проводились только с добавкой динаса именно в таком количестве. Данная добавка вводилась на помол эмалевого шликера. Полученный стеклокомпозит характеризуется ТКЛР в интервале температур 20-300 $^{\circ}\text{C}$ равным $136,7 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, температурой начала размягчения 495 $^{\circ}\text{C}$, удельным электрическим сопротивлением при 150 $^{\circ}\text{C}$ $10^{10,1} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, Tk-100 – 245 $^{\circ}\text{C}$.

Все покрытия с добавками динаса наносились методом облива в среде изопропилового спирта. На рис. 4.32 приведенные температурные зависимости отдельных стадий формирования покрытий и ширина трещин-разрывов на стадии их слияния в зависимости от количества динаса, введенного на помол.

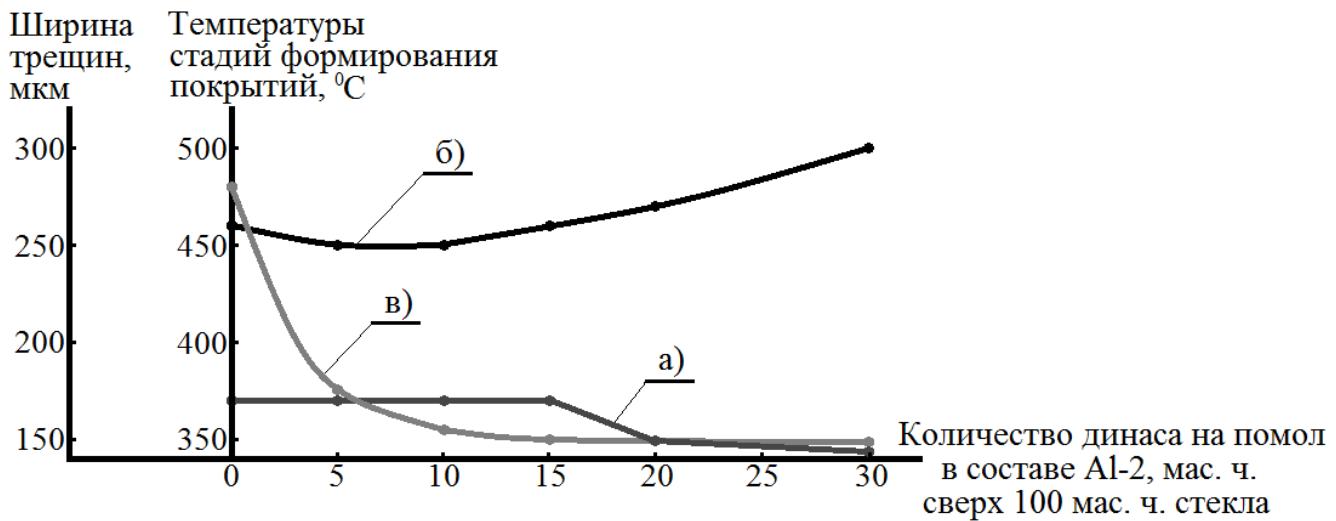


Рисунок 4.32 – Основные стадии формирования стеклокристаллического покрытия в зависимости от содержания динаса ($S_{уд}=650-700 \text{ м}^2/\text{кг}$): а) – температура начала трещинообразования, $^{\circ}\text{C}$, б) – температура слияния трещин, $^{\circ}\text{C}$ в) – ширина дефектных трещин-разрывов на стадии их слияния, мкм

Для стеклокомпозита на основе добавки в количестве 15-20 мас.ч. сверх 100 мас.ч. стекла стадия трещинообразования проходит в интервале температур $370-350^{\circ}\text{C}$, а размеры трещин на стадии их слияния составляют 150-160 мкм. Это дает основания утверждать, что для получения бездефектного покрытия следует применять тонкомолотый динас ($S_{уд}=650-700 \text{ м}^2/\text{кг}$).

Для уменьшения поверхностного натяжения разработанной стеклоосновы Al-2 использовались такие добавки, как $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в количестве 0,5-2,0 мас.ч., а также легкоплавкое висмутоборатное стекло – 5,0-15,0 мас.ч. сверх 100 мас.ч. фритты. Данные добавки вводились на помол шлипера.

Ограничения на содержание каждой добавки в составе смеси подтверждено высокотемпературными оптическими исследованиями. Установлено, что добавка $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в количестве превышающим 1,0 мас.ч., а $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – выше 0,5 мас.ч. при температуре обжига являются источниками газообразования, снижая плотность покрытия. При введении в состав висмутоборатного стекла выше 7,5 мас.ч. приводит к резкому падению ТКЛР в интервале $20-400^{\circ}\text{C}$ до $114,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Все добавки в указанных выше концентрациях в значительной степени снижают размеры трещин-разрывов. Добавка висмутоборатного стекла в количестве

7,5 мас.ч. в значительной степени снижает температуру, при которой происходит сливание трещин-разрывов с 465 до 410⁰С. При этом установлено уменьшение размера трещин с добавками $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ (1,0 мас.ч.), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0,5 мас.ч.) и висмутоборатного стекла (7,5 мас.ч.) на стадии их слияния до 105-120 мкм.

4.7 Исследование свойств покрытий на основе кристаллизующихся стекол

Для экспериментальной проверки возможности использования кристаллизующихся стекол разработанных составов в качестве электроизоляционного покрытий на алюминии использовался метод трафаретной печати двумя слоями.

Для этих покрытий экспериментально определена химическая стойкость методом «капли» (табл. 4.9)

Таблица 4.9 – Химическая устойчивость стеклопокрытий для алюминия

Номер стекла	Продолжительность действия 4%-ой уксусной кислоты, мин.	Химическая устойчивость покрытий	Продолжительность действия 10%-ой лимонной кислоты, мин.	Класс химической устойчивости
Al-3	1, 3, 5, 10	–	1, 3, 5, 10	С
Al-4	1, 3, 5, 10	+	1, 3, 5, 10	С
Al-5	1, 3, 5, 10	–	1, 3, 5, 10	С

Установлено, что состав Al-4 выдержит испытания уксусной кислотой, а составы Al-3 и Al-5 неустойчивы при действии как лимонной, так и уксусной кислот.

Свойства стеклокристаллических материалов (СКМ) покрытий, полученных в результате обжига представлены в табл. 4.10.

Таблица 4.10 – Дилатометрические и электрофизические свойства опытных стеклокристаллических материалов (СКМ) на основе базовых составов Al-3 – Al-5

Свойства СКМ		Номера составов		
		Al-3	Al-4	Al-5
Обжиг покрытий при 570-590 ⁰ С в течение 25-30 мин и резкое охлаждение до 20 ⁰ С				
ТКЛР·10 ⁻⁷ , К ⁻¹	α_{20-300}	141,2	141,2	136,9
	α_{20-400}	185,4	149,8	145,4
ТНР, ⁰ С		520	400	405
Удельное электросопротивление, Ом·см, при 150 ⁰ С		$10^{11,4}$	$10^{10,8}$	$10^{11,1}$
при 300 ⁰ С		$10^{7,4}$	$10^{7,4}$	$10^{7,3}$
Tk-100, ⁰ С		271	264	265
Обжиг покрытий 570-590 ⁰ С в течение 25-30 мин и медленное охлаждение до 20 ⁰ С				
ТКЛР·10 ⁻⁷ , К ⁻¹	α_{20-300}	138,6	141,1	143,6
	α_{20-400}	163,9	153,1	162,4
ТНР, ⁰ С		540	405	410
Удельное электросопротивление, Ом·см, при 150 ⁰ С		$10^{11,5}$	$10^{11,0}$	$10^{10,9}$
при 300 ⁰ С		$10^{7,5}$	$10^{7,4}$	$10^{7,3}$
Tk-100, ⁰ С		277	267	265

Как следует из приведенных в табл. 4.10 результатов исследований состав Al-3 не может быть использован в качестве покрытия на алюминии ввиду высокой температуры начала размягчения. В результате медленного охлаждения покрытий происходило возрастание кристаллизационной способности: наблюдается характерное повышение температуры начала размягчения (540⁰С) и падение ТКЛР (табл. 4.10), что на наш взгляд, связано с преобладанием фресноита в стеклокристаллическом материале на основе состава Al-3 (рис. 4.27). Поэтому данное покрытие необходимо обжигать по следующему режиму обжига: 570-590⁰С в течение 25-30 мин с резким охлаждением до 20⁰С.

Установлено, что составы Al-4 и Al-5 возможно использовать в качестве электроизоляционного покрытия на алюминии, причем обжиг таких покрытий должен проходить по следующему режиму: формирование покрытий при 580-600⁰С в течение 25-30 мин; далее медленное охлаждение до 20⁰С. В результате происходит

повышение ТКЛР до $(150-160) \cdot 10^{-7}$ К⁻¹ при сохранении высоких электроизоляционных свойств (удельное электросопротивление при 150⁰С равное $10^{10,9}-10^{11,0}$ Ом·см).

С целью повышения дилатометрических и электрофизических свойств стеклокристаллического покрытия для алюминия были проведены исследования по установлению возможности применения динаса как добавки на помол. Добавка динаса вводилась на помол в количестве 20 мас.ч. сверх 100 мас.ч. стекла.

Экспериментально определены свойства стеклокристаллического материала с добавкой динаса (табл. 4.11).

Таблица 4.11 – Дилатометрические и электрофизические свойства стеклокристаллического материала с добавкой динаса на основе базовых составов Al-4 и Al-5

Свойства СКМ	Номера составов СКМ	
	Al-4	Al-5
Обжиг покрытий при 570-590 ⁰ С в течение 25-30 мин и резкое охлаждение до 20 ⁰ С		
ТКЛР·10 ⁻⁷ , К ⁻¹	α_{20-300}	135,3
	α_{20-400}	132,1
ТНР, ⁰ С	450	425
Удельное электросопротивление, Ом·см, при 150 ⁰ С		
при 300 ⁰ С		
Тк-100, ⁰ С	$10^{11,6}$	$10^{10,8}$
	$10^{7,9}$	$10^{7,8}$
Тк-100, ⁰ С	294	286
Обжиг покрытий 570-590 ⁰ С в течение 25-30 мин и медленное охлаждение до 20 ⁰ С		
ТКЛР·10 ⁻⁷ , К ⁻¹	α_{20-300}	140,4
	α_{20-400}	135,2
ТНР, ⁰ С	450	440
Удельное электросопротивление, Ом·см, при 150 ⁰ С		
при 300 ⁰ С		
Тк-100, ⁰ С	$10^{11,7}$	$10^{12,0}$
	$10^{7,9}$	$10^{8,1}$
Тк-100, ⁰ С	292	306

По результатам электрофизических и дилатометрических характеристик стеклокристаллических покрытий с добавками динаса, наиболее перспективными

являются составы стекол Al-4 и Al-5. Данные составы следует обжигать по аналогичному режиму с медленным охлаждением. В указанных составах хотя и происходит нежелательное снижение ТКЛР до $(130\text{-}140})\cdot10^{-7}$ К⁻¹, а также рост ТНР до 440-450⁰С, однако удельное электрическое сопротивление при 150⁰С повышается до $10^{11,5}\text{-}10^{12,0}$ Ом·см.

4.8 Выводы по разделу

На основе проведенных теоретических и экспериментальных исследований были разработаны составы базовых стекол для получения покрытий на алюминии, электрофизические свойства которых соответствуют необходимым требованиям, предъявляемым к маломощным пленочным нагревателям.

Установлено, что в электроизоляционных эмалях для алюминия количество, таких компонентов как CuO и ZrO₂ не должно превышать 3 мас.ч, а Bi₂O₃ – 4 мас.ч. Базовые эмалевые стекла характеризуются значениями ТКЛР $(123\text{-}152})\cdot10^{-7}$ К⁻¹, температурой размягчения 405-470⁰С, а также значением удельного электрического сопротивления при 150⁰С равным $10^{9,7}\text{-}10^{12,0}$ Ом·см. При добавлении кристаллического наполнителя (динаса) в количестве не более 20 мас.ч. сверх 100 мас.% фритты происходило повышение электрофизических свойств (электрическое сопротивление при 150⁰С равно $10^{10,1}\text{-}10^{12,0}$ Ом·см).

Покрытия на основе некристаллизующихся стекол как с добавками так и без следует обжигать по режиму: формирование покрытий при 570-590⁰С в течение 25-30 мин с резким охлаждением до 20⁰С. Медленное охлаждение покрытий с добавкой динаса вызывает, на наш взгляд, частичное растворение кристаллического наполнителя, что свидетельствует уменьшение значения ТКЛР до $128,4\cdot10^{-7}$ К⁻¹ в интервале 20-300⁰С и увеличению ТНР до 500⁰С. Для некристаллизующейся стеклоосновы возможно формирование покрытия с добавками Na₃PO₄·12H₂O в количестве 1,0 мас.ч., либо с CuSO₄·5H₂O – 0,5 мас.ч. или с висмутоборатным стеклом – 7,5 мас.ч. сверх 100 мас.% фритты.

Покрытия на основе кристаллизующихся стекол как с кристаллической добавкой так и без следует обжигать по режиму: формирование покрытий при $570\text{-}590^{\circ}\text{C}$ в течение 25-30 мин с последующим медленным охлаждением до 20°C .

Основные результаты исследований опубликованы в [118, 125, 133-138].

РАЗДЕЛ 5

РАЗРАБОТКА ОСНОВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ
ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И
СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕДИ

5.1 Выбор составов эмалей для получения электроизоляционных покрытий на меди

Для защиты медных изделий от высокотемпературного окисления применяют различные жаростойкие эмалевые покрытия. Эти покрытия при изготовлении медных индукторов должны характеризоваться также хорошими электроизоляционными свойствами. Эмалевые покрытия с указанным комплексом эксплуатационных свойств можно получить на основе кристаллизующихся эмалевых стекол, которые обеспечивают получение покрытий с температурой размягчения более 600^0C . По данным патентной и технической литературы [139] основой таких покрытий могут быть стекла полученные в оксидных системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{MeO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Покрытия, на основе стекол указанных систем, разработаны в основном для нанесения на сталь с температурой обжига более 840^0C . Однако покрытия на меди желательно обжигать при более низкой температуре. Это возможно за счет применения методов нанесения, которые позволяют получать более плотные не обожженные покрытия.

Химические составы выбранных стекол представлены в табл. 5.1. Из данных таблицы следует, что для проведения экспериментальных исследований по данным технической литературы выбрано три состава стекла (Cu-1 – Cu-3) в оксидной системе ($\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$) и два состава стекла (Cu-4, Cu-5) в оксидной системе ($\text{MeO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$).

Таблица 5.1 – Химические составы стекол для получения электроизоляционных покрытий на меди

№ п/п	Оксиды	Содержание компонентов в стеклах, мол. %				
		Cu-1	Cu-2	Cu-3	Cu-4	Cu-5
1	SiO ₂	75,42	79,44	68,67	35,25	37,41
2	B ₂ O ₃	-	-	-	7,06	14,64
3	P ₂ O ₅	0,72	0,76	0,43	-	0,20
4	ZrO ₂	-	-	-	0,18	-
5	Al ₂ O ₃	-	-	-	1,97	-
6	Li ₂ O	17,29	18,21	20,93	-	-
7	Na ₂ O	-	-	1,28	-	-
8	K ₂ O	-	-	2,00	-	-
9	CaO	-	-	-	30,88	5,00
10	MgO	-	-	-	24,11	1,00
11	BaO	-	1,59	2,00	-	32,95
12	ZnO	-	-	3,99	-	7,30
13	MnO	6,57	-	-	-	-
14	Fe ₂ O ₃	-	-	-	0,18	-
15	CoO	-	-	-	0,37	1,50
16	CuO	-	-	0,70	-	-

Стекла, составы которых приведены в табл. 5.1, были сварены в лабораторных условиях и определены их свойства.

При этом для приготовления шихт стекол использовали следующие сырьевые материалы: кварцевый песок, глинозем, мел, доломит и цирконовый концентрат технической чистоты; карбонаты лития, калия, бария, оксид магния и тринатрий фосфат марки «ч»; борную кислоту, двухзамещенный фосфорнокислый кальций, аммоний фосфорнокислый двухзамещенный, оксиды цинка, кобальта (II, III), железа (III), марганца (IV), меди (II) марки «чда». Гомогенизацию шихт осуществляли кратковременным помолом в фарфоровых шаровых мельницах.

Варку стекол осуществляли в шамотных тиглях в электрической печи с силитовыми нагревателями при температуре 1400-1500⁰С (стекла Cu-1 – Cu-3) и 1250-1320⁰С (стекла Cu-3, Cu-4) в течении 35-45 минут. Одна часть готового стеклообразующего расплава гранулировалась выливанием на воду, а из другой

изготавливали образцы для определения свойств стекол, значения которых приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2 – Дилатометрические и электрофизические свойства стекол

№ п/п	Наименование свойств стекол	Номер стекла					
		Cu-1	Cu-2	Cu-3	Cu-4	Cu-5	
1	ТКЛР, K^{-1}	$\alpha_{20-300} \cdot 10^7$	61,6	63,3	96,9	70,1	86,9
		$\alpha_{20-400} \cdot 10^7$	66,7	68,3	102,5	75,8	90,7
2	ТНР, 0C	517	510	455	>600	600	
3	Удельное электросопротивление, $\Omega \cdot \text{см}$, при $150 \ ^0C$ при $300 \ ^0C$	$10^{8,1}$ $10^{5,9}$	$10^{7,3}$ $10^{5,6}$	$10^{7,9}$ $10^{5,2}$	— $10^{12,4}$	— $10^{11,4}$	
4	Тк-100, 0C	156	110	146	671	531	

Из данных табл. 5.2 следует, что среди исследуемых стекол наибольшими значениями температуры размягчения ($\geq 600 \ ^0C$) и удельного электросопротивления отличаются бесщелочные стекла (Cu-4, Cu-5), а наибольшее значение ТКЛР характерно для стекол Cu-3 и Cu-5.

Исследование кристаллизационной способности порошков стекол методом ДТА (рис. 5.1) показало, что при температуре до $900 \ ^0C$ интенсивно кристаллизоваться могут стекла Cu-1, Cu-2 и Cu-4. Причем термограммы щелочесодержащих стекол характеризуются двумя экзоэффектами в интервале температур $595-600 \ ^0C$ и $800-865 \ ^0C$, которые свидетельствуют о их кристаллизации (рис. 5.1, а, б, в). Для бесщелочного стекла Cu-4 (рис. 5.1, г) кривая ДТА представлена глубоким эндоэффектом при $820 \ ^0C$ и экзоэффектом при $880 \ ^0C$. Стекло на основе Cu-5 (рис. 5.1, д) характеризуется глубоким эндотермическим эффектом вплоть до температуры $950 \ ^0C$ без кристаллизации во всем температурном интервале.

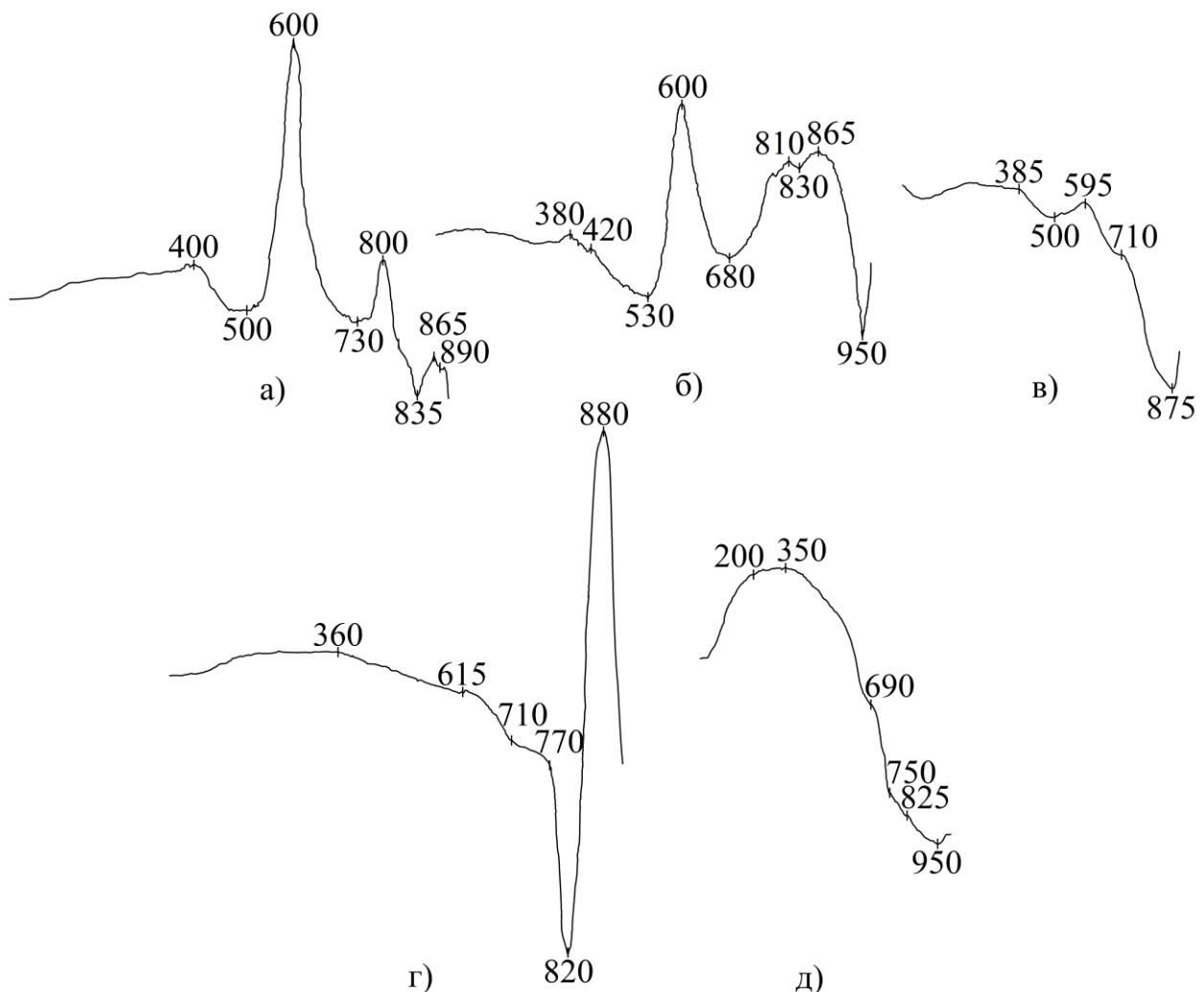


Рисунок 5.1 – Кривые ДТА составов стекол: а – Cu-1; б – Cu-2; в – Cu-3; г – Cu-4; д – Cu-5

В подтверждение данных термического анализа был проведен рентгенофазовый анализ стеклокристаллических материалов на основе составов стекол Cu-1 – Cu-4 термообработанных при предполагаемой температуре обжига покрытий на меди. Рентгенофазовый анализ состава Cu-1 и Cu-2 (рис. 5.2, а, б) подтверждает факт присутствия в стеклокристаллическом материале соединений $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$.

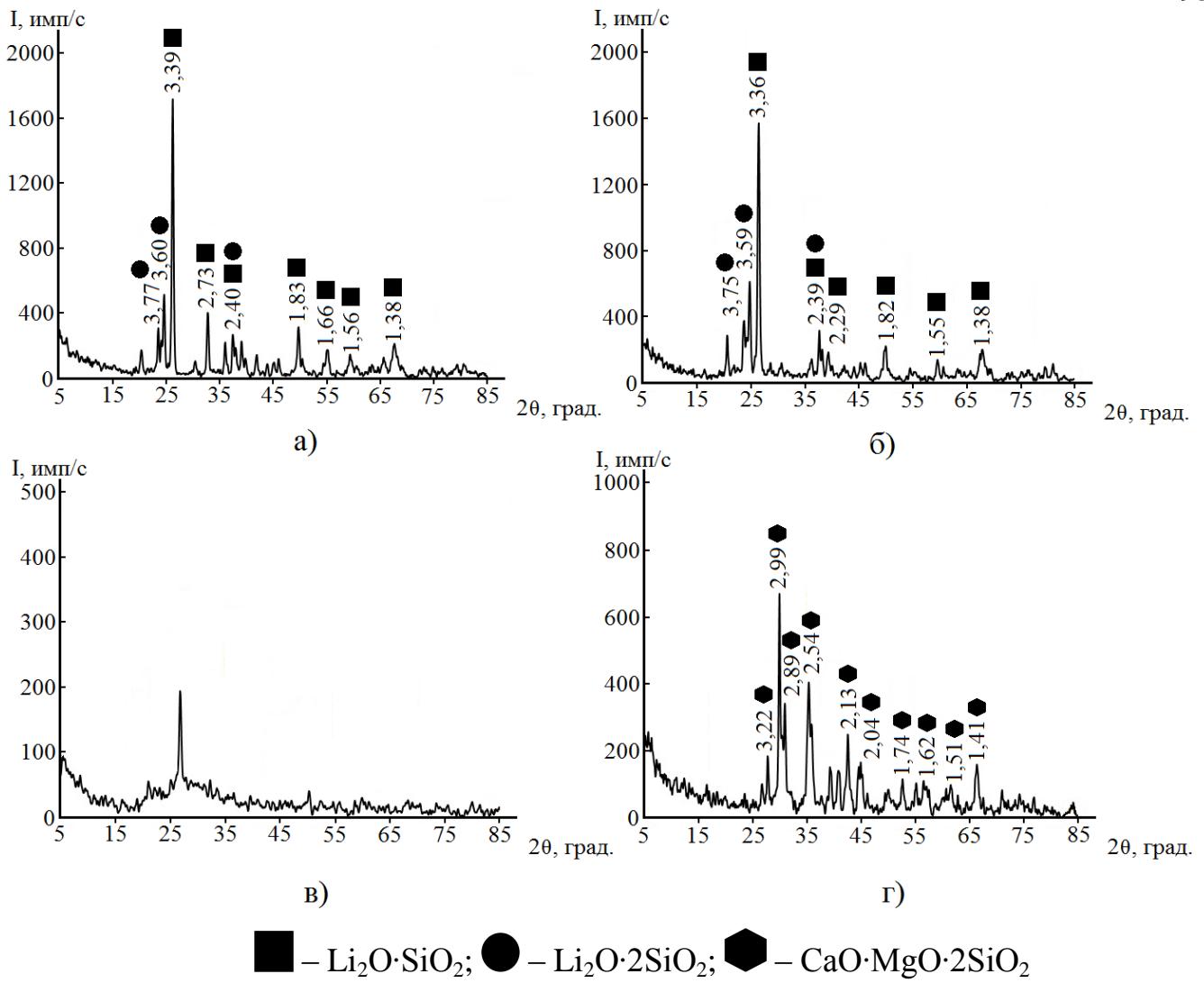


Рисунок 5.2 – Рентгенофазовый анализ стеклокристаллического материала на основе стекол: а – Cu-1, б – Cu-2, в – Cu-3, г – Cu-4

По литературным данным [140, 141], кристаллизация силиката и дисиликата лития, способствует повышению ТКЛР и ТНР покрытий. Стеклокристаллический материал на основе состава Cu-3 является рентгеноаморфным (рис.5.2, в).

В стеклокристаллическом материале на основе состава Cu-4 основной кристаллической фазой является диопсид (рис. 5.2, г). Температура плавления чистого дипсида составляет 1400°C , поэтому возможно предположить, что покрытия на основе стекла Cu-4 будут весьма жаростойкими.

Таким образом, можно заключить, что при формировании покрытий на основе стекол Cu-1, Cu-2 и Cu-4 при температуре обжига до 900°C возможна их кристаллизация и соответственно возможно существенное изменение свойств

покрытий в сравнении со свойствами исходных стекол. Предполагается повышение температуры начала размягчения и соответственно повышение температуры эксплуатации покрытий на их основе.

5.2 Исследование свойств стеклокристаллических материалов на основе щелочесодержащих и бесщелочных стекол

По результатам комплексного термического и рентгенофазового анализа определены условия образования необходимых кристаллических фаз при обжиге покрытия. Поэтому для возможности использования щелочесодержащих и бесщелочных стекол в качестве электроизоляционных покрытий на меди определены ТКЛР и электросопротивление стеклокристаллических материалов на основе составов Cu-1 – Cu-5. Методом полусухого прессования изготавливались балочки и таблетки и подвергались обжигу при 850^0C в течение 30 мин с медленным охлаждением до 20^0C .

Основные физико-химические свойства полученных стеклокристаллических материалов на основе Cu-1 – Cu-5 приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3 – Дилатометрические и электрофизические свойства стеклокристаллических материалов на основе составов стекол Cu-1 – Cu-5

№ п/п	Наименование свойств стекол	Номер стекла					
		Cu-1	Cu-2	Cu-3	Cu-4	Cu-5	
1	ТКЛР, K^{-1}	$\alpha_{20-300} \cdot 10^7$	137,6	121,4	91,2	86,7	110,6
		$\alpha_{20-400} \cdot 10^7$	150,9	137,2	95,6	89,4	107,2
2	ТНР, ^0C	>600	>600	540	>600	600	
3	Удельное электросопротивление, $\text{Ом}\cdot\text{см}$, при 150^0C при 300^0C	$10^{9,2}$ $10^{6,9}$	$10^{11,0}$ $10^{7,8}$	$10^{11,2}$ $10^{7,6}$	– $10^{11,3}$	– $10^{11,1}$	
4	Тк-100, ^0C	218	286	280	695	509	

Как следует из приведенных результатов исследований обжиг составов стекол Cu-1 и Cu-2 позволяет существенно повысить ТКЛР и улучшить электрофизические свойства покрытий. При выбранном режиме термической обработки изучаемые показатели свойств покрытий Cu-4 и Cu-5 незначительно отличаются от таковых для синтезированных стекол (табл. 5.2).

Стеклокристаллические материалы на основе составов Cu-1 и Cu-2 по значениям ТКЛР соответствуют, применяемым для эмалирования меди, хотя из-за значительной кристаллизационной способности находят некоторые трудности при формировании покрытий. Поэтому данные составы в дальнейшем не учитывались.

Возможность применения одной из стеклооснов, приемлемой по вязкостным характеристикам при температуре обжига и другой, повышающей температуру службы эмалированных изделий из меди и обладающей в результате требуемыми электроизоляционными качествами приводит к необходимости применения двух стекол составов Cu-4 и Cu-5. Составы композиций и их основные свойства приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4 – Основные свойства стеклокристаллического материала с применением стекол Cu-4 и Cu-5

Свойства СКМ		Стекло Cu-4, мас.%						
		0,0	20,0	40,0	50,0	60,0	80,0	100,0
		Стекло Cu-5, мас.%						
ТКЛР· ·10 ⁻⁷ , К ⁻¹	α_{20-300}	110,6	111,3	94,3	90,3	87,4	86,8	86,7
	α_{20-400}	107,2	106,3	90,7	89,8	89,6	89,4	89,4
ТНР, °C		600	>600	>600	>600	>600	>600	>600
Удельное электросопротивление, Ом·см, при 300 °C		$10^{11,1}$	$10^{11,1}$	$10^{10,7}$	$10^{11,2}$	$10^{11,5}$	$10^{11,6}$	$10^{11,3}$
Тк-100, °C		509	551	576	634	704	698	695

По результатам проведенных исследований установлено, что стеклокомпозиционный материал с соотношением стекол Cu-4 и Cu-5, равным 60:40 мас.%, характеризуется ТКЛР в интервале температур 20-400°C равным

$89,6 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹, высоким удельным электрическим сопротивлением при 300⁰С равным 10^{11,5} Ом·см и температурой устойчивости диэлектрика равной 704⁰С.

5.3 Приготовление суспензий и подготовка меди под электрофоретическое нанесение

Получение плотного бездефектного покрытия с заданной толщиной по всей поверхности косвенно определяет электроизоляционные характеристики данных покрытий. Отдельного внимания заслуживают методы нанесения по режиму 1С/1F. Одним из методов получения высококачественных покрытий является электрофорез. Измельчение гранулята стекла для суспензии под электрофорез проводили в планетарной мельнице в халцедоновых барабанах в следующей последовательности: первоначально производился сухой размол в течении 10 мин далее в барабан догружали ГКЖ-94 (этилгидросилоксан) из расчета 0,6 мл на 100 г стекла и производили повторный размол аналогичное время. На конечной стадии помола в барабан добавляли изопропиловый спирт в количестве 15 мас.% от массы сухой смеси. В среде изопропанола измельчение продолжалось до получения удельной поверхности дисперсной фазы 360-400 м²/кг (размер частичек 10-14 мкм). Для получения покрытий суспензию разбавляли изопропиловым спиртом при механическом перемешивании до необходимой концентрации твердой фазы. Выбор такого вещества в качестве дисперсионной среды обусловлено тем, что в изопропаноле не происходит выщелачивание частиц фритты. Если использовать водный шликер, для нанесения покрытий методом электрофореза, может происходить взаимодействие воды и стекла вследствие низкой водоустойчивости безщелочных стекол [91, 142, 143].

Устойчивое осаждение твердой фазы на положительно заряженном электроде возможно только из слабощелочных (pH=7,5-8,5) суспензий, которые содержат в своем составе гидрофобизирующую жидкость (ГКЖ-94). Необходимая щелочная среда суспензии достигалась введением в ее состав 0,6 мл 40% водного раствора NaOH на 100 г стекла [144].

Подготовка медных поверхностей перед эмалированием состояла в следующем [95]: травление в смеси концентрированных кислот – серной, азотной и соляной в объемном соотношении 1:1:0,02. Продолжительность травления 10-15 с; затем следовала промывка в холодной воде и сушка.

5.4 Подбор режимов электрофоретического нанесения покрытий на основе щелочесодержащих и бесщелочных составов

Основополагающими факторами, регулирующими количество осажденного материала на поверхность изделия, а, следовательно, и толщину слоя покрытия при электрофоретическом нанесении, являются содержание твердой фазы в суспензии (С, г/л), расстояние между анодом и катодом (l, мм), время нанесения (τ , с) и напряжение (U, В). Правильный подбор соответствующих параметров позволит установить количественную взаимосвязь между указанными параметрами и массой электрофоретического осадка на единицу поверхности.

Концентрация суспензии для электрофоретического нанесения составляла 300 г/л. Регулируемые параметры для нанесения следующие: расстояние между электродами (15-25 мм), время нанесения (15-60 сек), напряжение (100-300 В). Покрытия наносились на медные пластины площадью 10 см². Анодом выступала медная пластина площадью 5 см². Объем суспензии составлял 200 мл.

На основе экспериментальных данных методом множественной корреляции были получены адекватные математические модели, описывающие зависимость величины электрофоретических осадков стекол Cu-3 (6.1), Cu-4 (6.2) и Cu-5 (6.3) от основных технологических параметров процесса электрофореза:

$$P_1 = 0,0148111 - 0,00168667 \cdot l + 0,00071163 \cdot \tau + 0,000134417 \cdot U \quad (6.1)$$

$$P_2 = 0,0113692 - 0,00176133 \cdot l + 0,000518778 \cdot \tau + 0,000132046 \cdot U \quad (6.2)$$

$$P_3 = 0,00357194 - 0,000670917 \cdot l + 0,00042433 \cdot \tau + 0,0000956458 \cdot U \quad (6.3)$$

Соотношение между экспериментальными и расчетными значениями величины электрофоретических осадков на единицу площади образца приведены на рис. 5.3 для стекол составов Cu-3 – Cu-5.

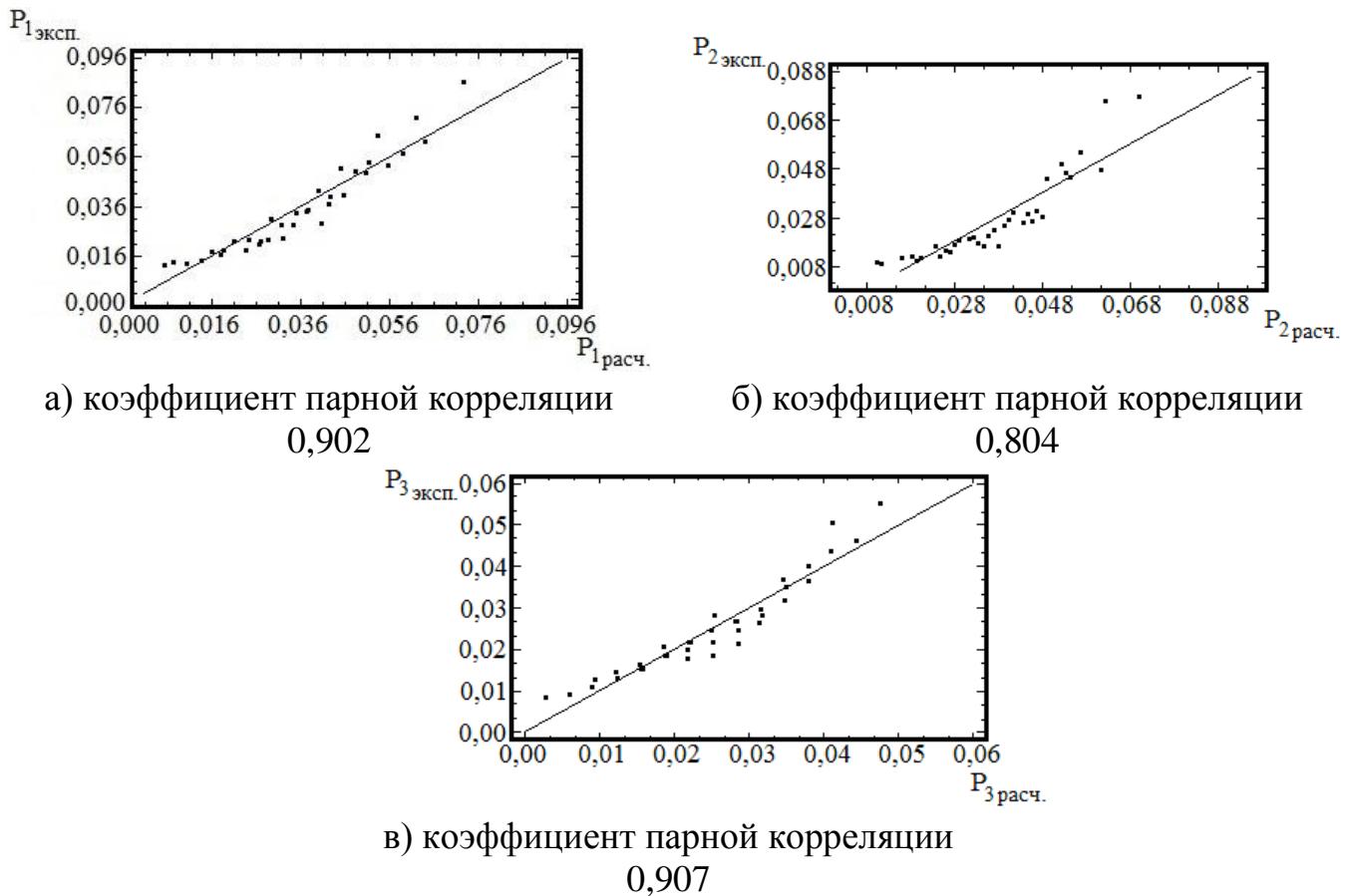


Рисунок 5.3 – Соотношение между экспериментальными и расчетными значениями величины электрофоретических осадков на единицу площади образца ($\text{г}/\text{см}^2$) состава Cu-3 (а), Cu-4 (б) и Cu-5 (в)

Расчетами установлено, что для получения покрытия составами Cu-3 – Cu-5 толщиной 150-200 мкм возможно, если его масса на единице поверхности в сухом состоянии составляет 0,05-0,07 $\text{г}/\text{см}^2$. Независимо от расстояния между электродами достижение указанной толщины покрытия на основе исследуемых стекол возможно при напряжении 300 В и времени нанесения 45-60 с (плотность силы тока на единицу поверхности 1,7-7,5 $\text{mA}/\text{см}^2$).

5.5 Изучение влияния способа нанесения на механизм формирования покрытий на меди

Известно [145], что нарушение целостности покрытия и как следствие, появление различных дефектов вызваны, прежде всего, интенсивным

газообразованием при обжиге, источниками которого являются металл, эмалевое покрытие, а также реакции взаимодействия покрытия, его компонентов и атмосферы с металлом. Оптимальное сочетание свойств эмалей и подложки позволяет снизить дефектность покрытия вследствие благоприятного и своевременного протекания процесса газовыделения.

Возможность использования бесщелочных стеклоосновов под эмалирование меди ограничено, прежде всего, тем, что в большинстве своем данные стекла характеризуются незначительным коэффициентом линейного расширения до $90 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$. Хотя применение бесщелочных стекол для эмалирования меди является возможным на основе того, что медь является податливым материалом с точки зрения термических свойств [91]. На основе проведенного комплекса методов исследований установлено, что покрытия на основе составов Cu-4 и Cu-5 отвечают техническим требованиям при изготовлении медных индукторов: чем выше температура размягчения эмалей, тем выше и возможная температура их службы.

Различие в формировании покрытия при примененных методах их нанесения (облив и электрофорез) проявляется уже на ранних стадиях термической обработки (рис. 5.4). Видимые трещины-разрывы появляются при температуре 400°C и 650°C при нанесении покрытия методом облива и электрофореза, соответственно.

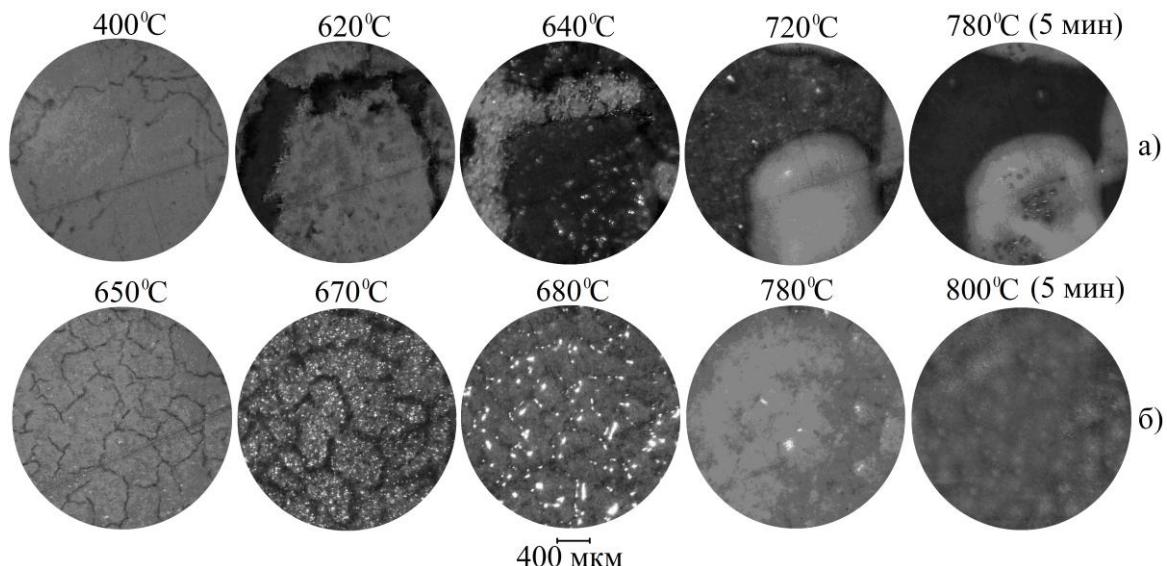


Рисунок 5.4 – Характер формирования поверхности покрытия состава Cu-4 в зависимости от метода нанесения: а – облив; б – электрофорез

При 640°C и 680°C благодаря появлению расплава происходит частичное их залечивание. Окончательное формирование покрытия завершается при 780°C и 800°C для покрытий, нанесенных методом облива и электрофореза, соответственно. Дальнейшее повышение температуры не приводит к существенным изменениям в характере рельефа поверхности покрытия. Следует отметить, что применение метода облива (рис. 5.4 а) не позволяет получать достаточно высокую степень сплошности покрытия вследствие низкой по сравнению с электрофоретическим методом плотностью первоначального покрытия, подвергающегося термической обработке.

При изучении процессов, протекающих при термической обработке некристаллизующегося покрытия Cu-5 (рис. 5.5), установлено, что в отличие от состава Cu-4 независимо от метода нанесения при выбранных конечных температурах в покрытиях формируется газовая фаза, что является, на наш взгляд, следствием высокой вязкости расплава, не позволяющей в полной мере реализовать процесс выхода газов из формирующегося покрытия.

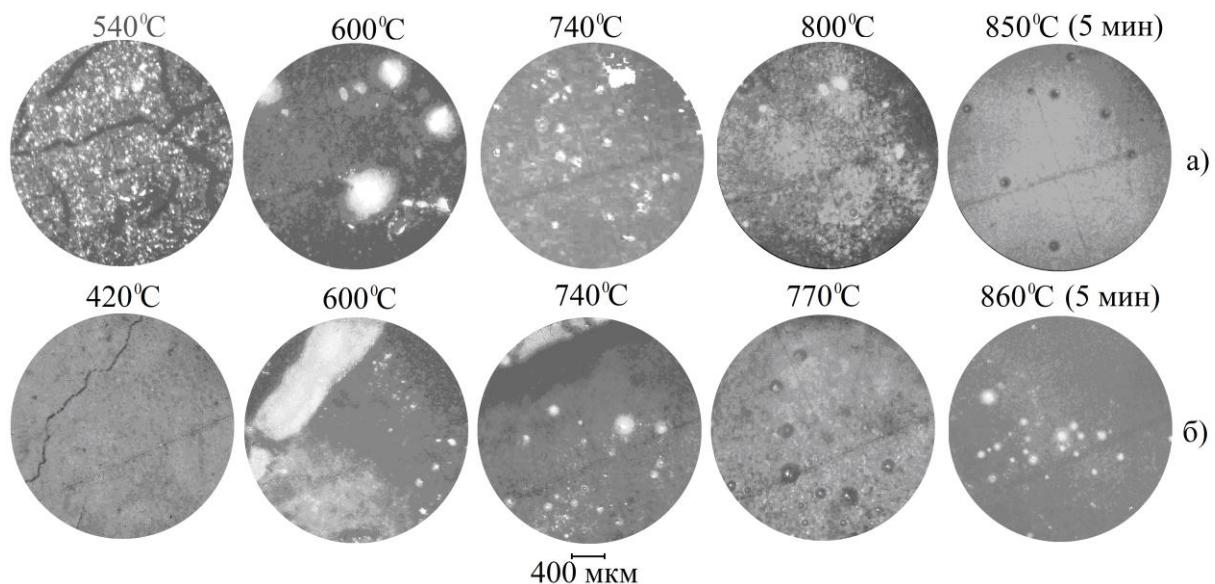


Рисунок 5.5 – Характер формирования поверхности покрытия состава Cu-5 в зависимости от метода нанесения: а – облив; б – электрофорез

Для получения покрытий с заданными электрофизическими свойствами при одновременно удовлетворительных показателях реологических свойств, образующегося на поверхности подложки расплава, необходимо использовать

криSTALLизующиеся и легкоплавкие стекла. В этой связи были изучены процессы, происходящие при формировании покрытия, при применении смеси стекол Cu-4 и Cu-5 в соотношении 60:40 мас.% (рис. 5.6).

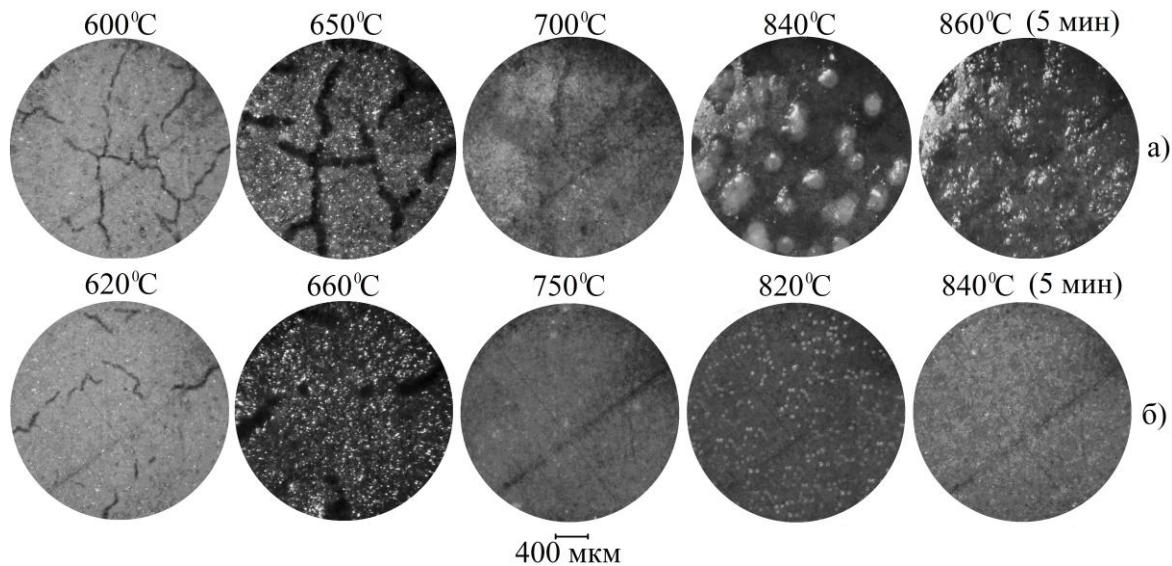


Рисунок 5.6 – Характер формирования поверхности покрытия стеклокомпозита на основе Cu-4 и Cu-5 (60 к 40 мас.%) в зависимости от метода нанесения: а – облив; б – электрофорез

В результате проведенных высокотемпературных исследований подтвержден факт образования плотного стеклокристаллического покрытия на меди методом электрофоретического нанесения с равномерно распределенной кристаллической фазой в структуре. Результаты пробного эмалирования подтвердили факт образования плотного стеклокристаллического покрытия при 860°C с изотермической выдержкой в течении 5-7 мин.

5.6 Выводы по разделу

В результате проведения теоретических и экспериментальных исследований установлены составы стекол, которые при термической обработке характеризуются частичной кристаллизацией с выделением таких фаз, как силикат и дисиликат лития, а также диопсид. Указанные кристаллические соединения при формировании покрытий повышают их ТКЛР, ТНР и удельное электрическое сопротивление.

Установлено, что получение комплекса заданных показателей свойств покрытий возможно при использовании бесщелочного некристаллизующегося и кристаллизующегося стекол с применением электрофоретического метода их нанесения на поверхность меди. Установленный режим обжига покрытий позволяет существенно повысить их ТКЛР и улучшить электрофизические свойства по сравнению с таковыми для синтезированных стекол. Полученные покрытия характеризуются следующими показателями: ТКЛР – $(89,4-150,9) \cdot 10^{-7}$ К⁻¹; ТНР – от 540⁰С; удельное электрическое сопротивление при 300⁰С – $10^{6,9}-10^{11,3}$ Ом·см.

Высокотемпературной микроскопией установлено, что основными стадиями формирования покрытий на меди являются трещинообразование в результате расширения подложки и усадки покрытия, слияние трещин при появлении расплава, формирование сплошной поверхности покрытия, выкристаллизование из расплава труднорастворимых в нем соединений и формирование стеклокристаллического покрытия.

Основные научные результаты раздела опубликованы в работе [146, 147].

РАЗДЕЛ 6

**ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ
СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ АЛЮМИНИЯ**

В производственных условиях предприятия ТОВ "Агромат-Декор" проведено испытание стеклокристаллического покрытия на алюминии марки А0 с целью выявления его пригодности для использования в качестве электрической изоляции пленочных маломощных нагревательных элементов и светодиодных панелей.

Варка стекла для исследования проводилась в шамотных тиглях в электрической печи с карбидкремниевыми нагревателями с выдержкой в течение 30-40 минут при температуре 1100-1150⁰С в условиях кафедры химической технологии керамики и стекла Государственного высшего учебного заведения "Украинский государственный химико-технологический университет" (Приложение Б). Готовность стекла определено визуальной пробой на нить. Расплавы опытного стекла гранулированы выливанием в холодную воду.

Для исследований предоставлена фритта стекла Al-5, которая была измельчена в халцедоновом барабане до удельной поверхности 550-650 м²/кг. Порошок стекла был диспергирован в органическом связующем до получения пасты необходимой рабочей консистенции (табл. 6.1)

Таблица 6.1 – Состав пасты для нанесения покрытий на алюминий методом трафаретной печати

Компоненты пасты	Состав пасты, мас.%
Стеклофритта Al-5	75
5-% этилцеллюлоза в растворе терpineола	25

Подготовка металла перед нанесением покрытия состояла из механической очистки и обезжиривания поверхности алюминия органическими растворителями.

Покрытие наносилось на алюминиевые изделия (подложки пленочных нагревательных элементов) методом трафаретной печати шестью слоями через

сито №072. После каждого нанесения слоя покрытие подсушивалось. После окончательного высушивания покрытия оно закреплялось на изделиях обжигом в производственной конвейерной печи при максимальной температуре 570-590⁰С в течение 20-25 минут.

Станатные проводники наносились методом трафаретной печати и вжигались при температуре 450-500⁰С.

Свойства, рекомендуемых в научно-технической литературе стекол используемых в качестве электроизоляционных покрытий на алюминии, а также разработанного состава стекла Al-5 приведены в табл. 6.2

Таблица 6.2 – Свойства стекол, используемых в качестве электроизоляционных покрытий на алюминии

Свойства стекол	Свинец-содержащее	Фосфатное	Бессвинцовые силикатные	
	[9]	[117]	[15]	Разработанный состав
				Al-5
Водоустойчивость (количество 0,01 н HCl, которая пошла на титрование), см ³ /г (гидролитический класс)	0,17 (2/98)	0,31 (3/98)	1,51 (4/98)	0,61 (3/98)
ТНР, ⁰ С	440	415	515	405
ТКЛР ₍₂₀₋₄₀₀₎ ·10 ⁷ , ⁰ С ⁻¹	102	140	152	152
Удельное электрическое сопротивление (ρ) при 150 ⁰ С, Ом·см	3,33·10 ¹¹	2,00·10 ⁸	2,54·10 ⁶	4,68·10 ¹¹
Tk-100, ⁰ С	301	169	88	273

Разработанное электроизоляционное покрытие на основе состава стекла Al-5 отвечает требованиям, предъявляемым для использования в качестве электрической изоляции пленочных маломощных нагревательных элементов и светодиодных панелей. Оценка свойств (табл. 6.2) известных стеклофритт для алюминия показала, что по дилатометрическим характеристикам разработанная стеклооснова не

уступает известным аналогам, а в случае сравнения со свинецсодержащей эмалью даже превосходит. Электрофизические свойства разработанной стеклоосновы превосходят фосфатную и бессвинцовую силикатную стеклофритту на 3-5 порядков. Рабочая температура разработанных электроизоляционных покрытий пленочных нагревателей на алюминии составляет 270^0C и является вполне достаточной для изделий такого рода. Диэлектрическая стабильность фосфатного и бессвинцового силикатного стекла не удовлетворяет заявленным требованиям (Tk-100 менее 220^0C). По значению водоустойчивости разработанный состав не уступает аналогам, и отвечает требованиям, которые предъявляют к покрытиям электроизоляционного назначения.

Разработана технологическая инструкция на изготовление электроизоляционных покрытий на алюминии (Приложение В).

Сравнительная характеристика затрат по сырью разработанной и известных аналогов стеклофритт, которые используются в качестве электроизоляционного покрытия на алюминии, приведены в табл. 6.3 (цены указаны с учетом НДС и соответствуют 3 кварталу 2015 г.).

Известно, что наиболее применяемым электроизоляционным покрытием на алюминии является свинецсодержащая эмаль, которая обладает требуемым комплексом свойств, приемлемых для изделий электротехнического назначения. Однако, затраты по сырью такой эмали повышают суммарную себестоимость фритты. Кроме того, получение таких покрытий связано с большими энергетическими затратами при выпуске конечной продукции (температура начала размягчения равна 440^0C , табл. 6.2).

Таким образом, возможность использования для изготовления пленочных нагревателей, разработанного электроизоляционного бессвинцового стеклокристаллического покрытия даст возможность обеспечить рынок качественной продукцией за счет использования более дешевой сырьевой базы и одновременном сохранении требуемых эксплуатационных свойств.

Таблица 6.3 – Затраты на сырье для приготовления шихт стеклофритт

Сырье	Стои- мость за 1 кг, грн.	Свинец- содержащая	Фосфат- ная	Бессвинцовые силикатные	
		[9]	[117]	[15]	Разработанный состав
		Стоимость сырья на 1 кг стеклофритты, грн			
Литий углекислый	225,0	22,28	-	22,28	25,34
Натрий углекислый	10,0	0,51	3,97	5,29	1,66
Калий углекислый	45,6	-	2,28	0,20	14,04
Калиевая селитра	11,5	0,49	-	-	-
Мел	1,0	-	-	0,013	-
Стронций углекислый	79,0	6,19	-	-	-
Оксид (II) меди	250,0	-	-	-	7,35
Оксид (II) кадмия	150,0	7,80	-	-	-
Борная кислота	59,1	9,53	11,59	2,12	8,73
Глинозем	8,0	-	1,93	0,08	-
Кварцевый песок	0,75	0,17	-	0,19	0,25
Оксид (IV) титана	59,0	5,90	3,74	-	8,37
Оксид (II, III) свинца	159,0	63,47	-	-	-
Циркониевый концентрат	30,0	-	-	-	0,31
Аммоний фосфорнокислый 1-замещенный	20,0	-	10,61	-	-
Оксид (IV) марганца	40,0	-	-	7,20	1,13
Оксид (III) железа	30,0	-	-	-	0,71
Оксид (II, III) кобальта	71,6	-	-	-	0,84
Оксид (III) хрома	50,0	0,15	-	-	-
Натрий кремнефтористый	17,0	-	-	-	0,078
Сумма, грн	-	116,49	34,12	37,37	68,81

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

В диссертационной работе на основе комплексных исследований процессов протекающих при формировании эмалевых покрытий, а также изменении свойств легкоплавких боросиликатных стекол от их состава была решена научно-техническая задача, направленная на разработку новых электроизоляционных стеклоэмалевых и стеклокристаллических покрытий на алюминии и меди.

Результаты проведенных исследований позволили сформулировать следующие выводы:

1. Разработан новый метод расчета в зависимости от состава и температуры значений вязкости многокомпонентных боросиликатных стекол, который позволяет с достаточной точностью проектировать составы эмалей с заданным температурным режимом обжига. Основу метода составляют математические модели, которые являются адекватными и в широком температурном интервале описывают зависимость вязкости стекол от их состава как в расплавленном, так и размягченном состоянии.

2. Исследованиями с использованием высокотемпературного микроскопа установлены основные закономерности формирования эмалевых покрытий в зависимости от температурно-временных условий их обжига, на основе которых сформулированы требования к значениям свойств стеклофритт как основы для получения бездефектных покрытий на алюминии. Причем отмечено, что сплошность и дефектность эмалевых покрытий, как на алюминии, так и на меди зависит от количества трещин-разрывов, которые образуются в начальный период обжига при температуре ниже температуры начала размягчения стекла. Ширина указанных дефектных трещин прямо-пропорциональна поверхностному натяжению и вязкости стекла в температурной области его размягчения и обратно пропорциональна значению ТКЛР стекол.

Стеклофритты для получения бездефектных электроизоляционных покрытий на алюминии должны иметь значения ТКЛР более $130 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, дилатометрическую

температуру начала размягчения менее 470^0C , поверхностное натяжение менее 0,270 Н/м, удельное электрическое сопротивление при 150^0C не менее 10^{10} Ом·см (Тк-100 более 220^0C) и максимально возможную водоустойчивость.

3. Выполненный с использованием математического моделирования анализ технологических и эксплуатационных свойств щелочных боросиликатных стекол показал, что основой для получения бессвинцовых электроизоляционных покрытий на алюминии с температурой обжига менее 600^0C могут быть полищелочные стекла, содержание компонентов, в которых изменяется в следующих пределах (мол.%): Li_2O 10-12; Na_2O 9-20; K_2O 7-15; $(\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ 38-45; TiO_2 7-13; $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MeO})$ 7-15, при суммарном содержании щелочных оксидов, равном 27-36 мол.%.

Экспериментальными исследованиями установлено влияние различных оксидов на свойства базовых боросиликатных стекол, на основе установленных закономерностей выполнен обоснованный выбор оптимальных составов стеклофритт для получения бессвинцовых электроизоляционных покрытий на алюминиевых подложках для толстопленочных микросхем и нагревателей. Отмечено при этом, что повышению прочности сцепления покрытий с алюминием способствует введение в состав стеклофритт оксидов висмута и меди.

4. Введение в состав композиций для получения электроизоляционных покрытий на алюминии тонкодисперсного динаса в количестве до 20 мас.% способствует повышению ТКЛР, температуры начала размягчения и удельного электрического сопротивления стеклокристаллических покрытий на их основе.

5. Сравнительными исследованиями свойств щелочесодержащих, бесщелочных стекол и покрытий на их основе установлено, что электроизоляционные эмалевые покрытия на меди с температурой размягчения выше 600^0C могут быть получены электрофоретическим осаждением из неводных суспензий некристаллизующихся стекол в оксидной системе $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Исследованиями с использованием высокотемпературного микроскопа основных закономерностей формирования эмалевых и стеклокристаллических покрытий на меди установлены температурно-временные условия их обжига.

6. Разработанные составы стеклофритт для электроизоляционных покрытий на алюминии прошли производственные испытания на ТОВ «Агромат-Декор» и подтвердили возможность использования их в качестве электрической изоляции алюминиевых подложек для маломощных пленочных нагревателей, составлена технологическая инструкция на производство конечной продукции.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белинская, Г. В. Жаростойкая изоляция обмоточных проводов [Текст]: монография / Г. В. Белинская [и др.] – Л.: Наука., 1978. – 160 с.
2. Тарасюк, Е. В. Разработка стеклокерамических электроизоляционных покрытий, формируемых по золь-гель технологии на основе органо-неорганических гибридов [Текст]: автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.11 / Тарасюк Елена Владимировна; РАН орд. труд. красн. знамен. ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова – Санкт-Петербург, 2005. – 188 с.
3. Санитарные правила при производстве и применении эпоксидных смол и материалов на их основе №5159-89. [Текст] – Введ. 1989–11–28. – СССР: Минздрав СССР, 1989. – 20 с.
4. Брагина, Л.Л. Технология эмали и защитных покрытий: учебн. пособ. [для студ. вузов] / Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.И. Белый, В.А. Гузий, Ю.К. Казанов, М.И. Рыщенко, Н.П. Соболь, Е.А. Яценко – Харьков: НТУ ХПИ; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с.
5. Горшков, В. С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений [Текст]: учеб. для вузов / В. С. Горшков [и др.] – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.
6. Литвинова, Е. И. Металл для эмалирования [Текст] / Е. И. Литвинова. – М.: Металлургия, 1975. – 208 с.
7. ГОСТ 1516.1-76. Электрооборудование переменного тока на напряжения от 3 до 500 кВ. Требования к электрической прочности изоляции [Текст] – Введ. 1978–01–01. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 48 с.: ил.
8. Пат. 2036868 С1 Российская Федерация, МПК⁶ C 03 C 8/24, C 03 C 3/072. Стекло преимущественно для изоляции алюминиевой проводниковой разводки [Текст] / Ермолаева А. И., Кошелев Н. И., Ивлюшкин А. Н. (Россия); заявитель и патентообладатель Московский институт электронной техники. – № 5058478/33; заявл. 11.08.92; опубл. 09.06.95 – 3 с.

9. А.с. 1608145 А1 СССР, МКИ⁵ С 03 С 8/12. Эмаль [Текст] / Л. К. Ушакова, С. Ю. Елисеев, Л. Г. Ходский, Л. П. Морозова (СССР). – № 4611998/23-33; заявл. 05.11.88; опубл. 23.11.90, Бюл. № 43. – 2 с.
10. А.с. 1392039 А1 СССР, МКИ⁴ С 03 С 8/12. Эмаль [Текст] / Т. Л. Ржевуская, Г. В. Цыбульская, Э. П. Крюкова, Л. Г. Ходский (СССР). – № 4050974/29-33; заявл. 08.04.86; опубл. 30.04.88, Бюл. № 16. – 3 с.
11. А.с. 808397 СССР, МКИ³ С 03 С 3/16. Стекло для спаивания с металлом [Текст] / А. И. Кузнецов, В. А. Спиридовон, Г. В. Медведева, Н. Г. Суйковская, Г. П. Фоломеева (СССР). – № 2770642/29-33; заявл. 24.05.79; опубл. 28.02.81, Бюл. № 8. – 3 с.
12. А.с. 1057451 А СССР, МКИ³ С 03 С 7/08. Эмалевое электроизоляционное покрытие для алюминия и его сплавов [Текст] / В. Е. Евстишенкова, Л. А. Лимаренко, Д. Ф. Ушаков (СССР). – № 3479592/29-33; заявл. 26.07.82; опубл. 30.11.83, Бюл. № 44. – 3 с.
13. Пат. 5965469 США, МПК⁶ С 03 С 8/08, С 03 С 3/17, С 03 С 3/19. High thermal expansion sealing glass for use in radio frequency applications [Text] / Riley D. K., Richard K. B., Kovacic L. (США) – № 09/045493; заявл. 20.03.98; опубл. 12.10.99. – 5 с.
14. А.с. 1318561 А1 СССР, МКИ⁴ С 03 С 3/16. Легкоплавкое стекло [Текст] / В. Л. Мамошин, В. Г. Архипов, С. З. Бякова (СССР). – № 3931369/29-33; заявл. 17.07.85; опубл. 23.06.87, Бюл. № 23. – 2 с.
15. А.с. 523056 СССР, МКИ² С 03 С 3/08. Стекло для спаивания с алюминием [Текст] / А. В. Саруханишвили, В. М. Пилишвили, И. И. Гиоргобиани (СССР). – № 2092849/33; заявл. 03.01.75; опубл. 30.07.76, Бюл. № 28. – 2 с.
16. А.с. 670543 СССР, МКИ² С 03 С 3/08. Стекло для спаивания с металлом [Текст] / А. И. Кузнецов, Г. В. Медведева, Л. Н. Лысенок, В. А. Спиридовон (СССР). – № 2574907/29-33; заявл. 30.01.78; опубл. 30.06.79, Бюл. № 24. – 2 с.
17. А.с. 1229193 А1 СССР, МКИ⁴ С 03 С 8/24. Стекло для спаивания стекла с алюминием [Текст] / Е. Б. Хвостова, В. А. Спиридовон, Э. И. Лавут (СССР). – № 3839279/29-33; заявл. 08.01.85; опубл. 07.05.86, Бюл. № 17. – 2 с.

18. А.с. 1662965 А1 СССР, МКИ⁵ С 03 С 8/24. Стекло для спаев с алюминием и его сплавами [Текст] / Е. С. Козельская, Г. А. Королева, В. И. Артемьев, Л. А. Мусина, Д. М. Юнусов (СССР). – № 4605834/33; заявл. 14.11.88; опубл. 15.07.91, Бюл. № 26. – 4 с.
19. А.с. 1377251 А1 СССР, МКИ⁴ С 03 С 3/16. Легкоплавкое стекло для термомеханической обработки алюминиевых сплавов [Текст] / П. И. Булер, С. С. Хаюров, Л. В. Иванова, В. Л. Мамошин, В. Г. Архипов, Б. А. Копелиович, Л. М. Галныкина (СССР). – № 3955477/29-33; заявл. 24.07.85; опубл. 29.02.88, Бюл. № 8. – 3 с.
20. Пат. ЕР 1306880 Япония, МПК⁷ Н 01 J 43/24, Н 01 J 1/32. Microchannel plate [Text] / Masahiko I., Takeo S., Shigeki M., Yutaka K., Toshiyuki U. (Япония) – № 01936918/0; заявл. 08.06.01; опубл. 02.05.03.
21. Имаока, М. Стекло с низкой температурой плавления [Текст] / М. Имаока // Сэйсан кэнкю – Токио. – 1961. – Т. 13. – № 11. – Р. 441–445.
22. А.с. 1616865 СССР, МКИ⁵ С 03 С 8/10, 8/24. Эмаль [Текст] / Н. Н. Ермоленко, И. Н. Савелов, Р. Л. Татур, А. И. Заволокина, В. Л. Бадулин, В. П. Гаврюк (СССР). – № 4435345/31-33; заявл. 03.06.88; опубл. 30.12.90, Бюл. № 48. – 3 с.
23. Рачковская, Г. Е. Свинцовотеллуритные стекла для спаев с алюминием [Текст] / Г. Е. Рачковская, А. Г. Смоловская, А. В. Яцкевич // 55-я науч.-техн. конф. : тезисы докл. 55-й науч.-техн. конф. по итогам науч.-исслед. работ БТИ / Белорус. технол. ин-т. – Минск, 1990. – С. 225–226.
24. Сафонов, В. В. Синтез и свойства стекол системы PbCl₂-MoO₃-TeO₂ [Текст] / В. В. Сафонов, В. Н. Цыганков // Неорганическая химия. – 2007. – № 5. – с. 846–848.
25. Пат. 380127 Япония, МПК⁵ С 03 С 8/24, С 03 С 3/14. Легкоплавкое стекло [Текст] / Сагара Х. (Япония) – № 1-214712; заявл. 21.08.89; опубл. 04.04.91.
26. Пат. 5013697 США, МПК⁵ С 03 С 3/21, С 03 С 8/10. Sealing glass composition [Text] / Akhtar M. (США) – № 541606; заявл. 21.06.90; опубл. 07.05.91.

27. Пат. 3232738 Япония, МПК⁵ C 03 C 8/10. Легкоплавкий стеклоприпой [Текст] / Мацура И. (Япония) – № 2-30225; заявл. 09.02.90; опубл. 16.10.91.
28. Varshneya Arun, K. Glass in microelectronic packaging: A review [Text] / K. Varshneya Arun, C. Cherukuri Satyam // Mater. and process. microelectron. syst.: proc. symp. mater. and process. microelectron. syst. during 1st Int. ceram. sci. and technol. congr. – Westerville (Ohio) – 1990. – P. 217–243.
29. Mizuno, Y. Application of tellurite bonding glasses to magnetic heads [Text] / Y. Mizuno, M. Ikeda, A. Yoshida // Journal of Materials Science Letters. – USA – 1992. – V. 11 – №24 – P. 1653–1656.
30. Jain, V. Ionic conductivity in fused silica. II. Steady-state behavior [Text] / V. Jain, A. K. Varshneya, P. P. Bihuniak // Journal American ceramic society – USA. – 1990. – V. 73. – № 2 – P. 409–414.
31. El Hezzat, M. Structure and ac conductivity of sodium-lead-cadmium metaphosphate glasses [Text] / M. El Hezzat, M. Ettabirou, L. Montagne, E. Bekaert, G. Palavit, A. Mazzah, P. Dhamelincourt // Mater letter. – Netherlands. – 2004. – V. 58. – № 1-2 – P. 60–66.
32. Wen, L. Water resistance of a new nonlead phosphate sealing glass [Text] / L. Wen, C. Jijian, W. Haipeng, L. Hui // Physics and chemistry glasses. – United Kingdom. – 2002. – V. 43 – № 3 – P. 158–160.
33. Moustafa, Y. M. Structural and physical of iron oxychloride phosphate glasses [Text] / Y. M. Moustafa, A. El-Adawy // Physica status solidi – 2000. – V. 179 – № 1 – P. 83–93.
34. Пат. 6667258 США, МПК⁷ C 03 C 3/17. Zinc phosphate glass compositions [Text] / Quinn C. J. (США) – № 10/041809; заявл. 04.01.02; опубл. 23.12.03 – 7 с.
35. Пат. 6652972 США, МПК⁷ B 32 B 17/06. Low temperature joining of phosphate glass [Text] / Conzone S., Hayden J. S., Marker A.J. (США) – № 09/430885; заявл. 01.11.99; опубл. 25.11.03 – 16 с.
36. Пат. ЕР 1466875, МПК⁷ C 03 C 3/17. Glass for window of semiconductor package, glass window for semiconductor package, process for production of glass

window, and semiconductor package [Text] / Hachitani Y. (Япония) – № 04008639.9; заявл. 08.04.04; опубл. 13.10.04 – 5 с.

37. Пат. 5122484 США, МПК⁵ C 03 C 3/21, C 03 C 3/23. Zinc phosphate low temperature glasses [Text] / Beall G. H., Dickinson J. E., Morena R. M. (США) – № 704864; заявл. 23.05.91; опубл. 16.06.92 – 5 с.

38. Пат. 4996172 США, МПК⁵ C 03 C 3/16, C 03 C 3/17. Rare earth-containing zinc phosphate glasses [Text] / Beall G. H., Dickinson J. E., Quinn C. J. (США) – № 372764; заявл. 29.06.89; опубл. 26.02.91 – 6 с.

39. Пат. 4920081 США, МПК⁵ C 03 C 3/16, C 03 C 3/17. R₂O-Al₂O₃/B₂O₃-P₂O₅ glasses [Text] / Beall G. H., Quinn C. J. (США) – № 258647; заявл. 17.10.88; опубл. 24.04.90 – 5 с.

40. Vaivads, J. Eigenschaften von niedrigschmelzenden Phosphatglasern [Text] / J. Vaivads, R. Weissmann // Glass science and technology. – 1997. – V. 70 – № 9 – P. N137–N138.

41. Daiko, Y. Remarkable high proton conducting P₂O₅-SiO₂ glass as a fuel cell electrolyte working at sub-zero to 120⁰C [Text] / Y. Daiko, T. Akai, T. Kasuga, M. Nogami // Journal of the ceramic Society. – Japan. – 2001. – V. 109. – № 1274 – P. 815–817.

42. Павлушкина, Т. К. Электретные свойства радиационно-заряжающихся фосфатных стекол [Текст] / Т. К. Павлушкина, И. В. Морозова, В. В. Цетлин // Стекло и керамика. – 2001. – № 11. – с. 17–19.

43. Коган, В. Е. Электрическая проводимость полищелочных фосфатных стекол, содержащих оксиды железа [Текст] / В. Е. Коган, И. А. Соколов, Г. Г. Мшвелидзе // Тез. докл. всемирн. семин. «Фосфатные материалы» – Апатиты, 1990. – С. 74.

44. Пат. 6812174 США, МПК⁷ C 03 C 3/087. Low melting high lithia glass compositions and methods [Text] / Jantzen C. M., Pickett J. B., Cicero-Hermann C. A., Marra J. C. (США) – № 10/441415; заявл. 19.05.03; опубл. 02.11.04 – 12 с.

45. Бобкова, Н. М. Легкоплавкие стекла на основе боратной системы [Текст] / Н. М. Бобкова, С. А. Хотько // Стекло и керамика. – 2004. – № 6. – с. 5–7.

46. Бакалин, Ю. И. Повышение качества эмалей для алюминиевых изделий строительного назначения [Текст] / Ю. И. Бакалин, Б. П. Сахаров, Л. С. Федорова, А. М. Цацкин, Л. Е. Янтовский, А. А. Осмачко // Стекло и керамика. – 1981. – № 1. – с. 16–18.
47. А.с. 1622305 СССР, МКИ⁵ С 03 С 8/02. Эмаль для алюминия и его сплавов [Текст] / Ю. И. Бакалин, Л. С. Федорова (СССР). – № 4496797/ 33; заявл. 17.10.88; опубл. 23.01.91, Бюл. № 3. – 3 с.
48. Voss, S. Mixed-alkali effect in Na-Rb borate glasses: a tracer diffusion and electrical conductivity study [Text] / S. Voss, A. W. Imre, H. Mehrer // Physical chemistry chemical physics. – United Kingdom. – 2004. – V. 6. – № 13 – P. 3669–3675.
49. Natrup, F. V. Cation diffusion and ionic conductivity in soda-lime silicate glasses [Text] / F. V. Natrup, H. Bracht, S. Murugavel, B. Roling // Physical chemistry chemical physics. – United Kingdom. – 2005. – V. 7. – № 11 – P. 2279–2286.
50. Fan, D. X. Effect of hydrothermal conditions on the electrical conductivity of borosilicate glass [Text] / D. X. Fan, N. Yamasaki, X. T. Xu // 101th Annual meeting and exposition «Setting the pace for the next century»: abstracts American ceramic society – Westerville (Ohio) – 1999. – P. 368.
51. Нараев, В. Н. Электрические свойства ионопроводящих неорганических стекол на основе оксидов бора, кремния и фосфора [Текст]: автореф. дис. ... докт. хим. наук: 05.17.11 / Нараев Вячеслав Николаевич; С.-Петербург. Гос. технол. ин-т (техн. ун-т). – Санкт-Петербург, 2005. – 40 с.
52. Кузнецов, М. Г. Электрические свойства и некоторые вопросы строения стекол в системах RO-MnO-SiO₂ и RO-MnO-B₂O₃ [Текст] / М. Г. Кузнецов, Ю. П. Тарлаков // IV Всесоюзн. симпоз. по электрическ. свойствам и строен. стекла: тезисы докл. IV Всесоюзн. симпоз. по электрическ. свойствам и строен. стекла / Академия Наук Армянской ССР. – Ереван, 1977. – С. 100–102.
53. Курцхалия, В. В. Стеклообразование в системе B₂O₃-MnO-Li₂O-TiO₂ [Текст] / В. В. Курцхалия, А. В. Саруханишвили, Т. Ш. Чейшвили // GEN: Georgia engineering news. – Japan. – 1999. – № 2 – P. 81–85, 52–65.

54. Кутателадзе, К. С. Электросопротивление марганецсодержащих стекол [Текст] / К. С. Кутателадзе, А. В. Саруханишвили, Н. Н. Гамбашидзе // IV Всесоюзн. симпоз. по электрическ. свойствам и строен. стекла: тезисы докл. IV Всесоюзн. симпоз. по электрическ. свойствам и строен. стекла / Академия Наук Армянской ССР. – Ереван, 1977. – С. 103–105.
55. Reinherz, B. Lead-free materials announced [Text] / B. Reinherz // Glass – 1991. – V. 68 – №1 – P. 32.
56. Dimitriev, Y. Glasses in the MoO_3 - WO_3 - V_2O_5 and MoO_3 - WO_3 - Bi_2O_3 systems [Text] / Y. Dimitriev, R. Iordanova, D. Klissurski, M. Milanova // 19 International congress on glass (ICG 19): extended abstracts sheffield society of glass technology. – Edinburgh – 2001. – P. 2/30–2/31.
57. Одельская, И. Н. Изменение некоторых свойств и структуры цинксодержащего стекла виллемитового состава в процессе кристаллизации [Текст] / И. Н. Одельская, З. Ю. Ковтуненко // Стекло, ситаллы и силикаты – Москва. – 1978. – Вып. 22 – С. 108–111.
58. Goswami, M. Crystallization behaviour of Li_2O - ZnO - SiO_2 glass-ceramics system [Text] / M. Goswami, P. Sengupta, K. Sharma, R. Kumar, V. K. Shrikhande, J. M. F. Ferreira, G. P. Kothiyal // Ceramics International – United Kingdom. – 2007. – V. 33 – № 5 – P. 863–867.
59. Gahlot, P. S. Study of EPR, optical properties and electrical conductivity of vanadyl doped Bi_2O_3 · PbO · B_2O_3 glasses [Text] / P. S. Gahlot, A. Agarwal, V. P. Seth, S. Sanghi, S. K. Gupta, M. Arora // Spectrochimica acta A – United Kingdom. – 2005. – V. 61. – № 6. – P. 1189–1194.
60. Бананярлы, С. И. Электросопротивление и диэлектрические характеристики стекол системы $2\text{Bi}_2\text{O}_3$ · 3SiO_2 - Bi_2O_3 · B_2O_3 (0-50 мол.% Bi_2O_3 · B_2O_3) [Текст] / С. И. Бананярлы, Ш. С. Исмаилов, Р. Н. Касумова // Химические проблемы. – М. – 2008. – № 2. – P. 363–365.
61. Leissner, J. Synthesis of fluorophosphates glasses with low melting temperatures [Text] / J. Leissner, K. Sebastian, H. Roggendorf, H. Schmidt // Proc. 6th

international symposium halide glasses VI : mater. sci. forum. – Clausthal – 1991. – V. 67-68 – P. 137–142.

62. Stanworth, J. E. Tellurite glasses [Text] / J. E. Stanworth // Journal of the Society of glass technology – Birmingham. – 1954. – V. 38. – № 183. – P. 425т–435т.

63. Пат. 2185343 Российская Федерация, МПК⁷ C 03 C 8/24. Легкоплавкое стекло [Текст] / Рачковская Г. Е., Захаревич Г. Б., Поляков В. Б. (Россия); заявитель Бел. гос. технол. ун-т, патентообладатель ООО Спец. конструкт.-технол. бюро электрон., приборостр. и автоматиз. – №2000118943/03; заявл. 17.07.00; опубл. 20.07.02.

64. Yoshida, M. Получение бессвинцовых стеклоприпоев в системах B_2O_3 - ZnO - BaO - TeO_2 или B_2O_3 - ZnO - BaO - Bi_2O_3 [Text] / M. Yoshida, Tokudoma M., Ikeshima Y., Uemura Y., Hatage Y., Sarata T., Kouhara Y. // Journal of the Society of Inorganic Materials – Japan – 2005. – V. 12. – № 316. – P. 184–190.

65. Пат. 5125 Беларуссия, МПК⁷ C 03 C 8/24. Легкоплавкое стекло [Текст] / Рачковская Г. Е., Захаревич Г. Б., Поляков В. Б. (Беларусь); заявитель и патентообладатель учрежд. образ. «Бел. гос. технол. ун-т.» – № A20000261; заявл. 21.03.00; опубл. 30.06.03.

66. Пат. 3218943 Япония, МПК⁵ C 03 C 8/24, C 03 C 3/14. Стеклоприпой [Текст] / Мидзuno Я., Икэда М., Йосида Т. (Япония) – № 2-157966; заявл. 15.06.90; опубл. 26.09.91 – 3 с.

67. Пат. 2249567 Российская Федерация, МПК⁷ C 03 C 3/32. Теллургалогенидное стекло [Текст] / Блинов Л. Н., Ананичев В. А., Мохаммед А. Х., Самойленко Г. В. (Россия); заявитель и патентообладатель С.-Петербург. гос. политехн. ун-т. – №2003121777/03; заявл. 15.07.03; опубл. 10.04.05.

68. Redman, M. J. Zinc tellurite glasses [Text] / M. J. Redman, J. H. Chen // Journal of the american ceramic society – Utah. – 1967. – V. 50. – № 10. – P. 523–525.

69. Пат. 2283636 Япония, МПК⁷ C 03 C 8/247, C 03 C 4/00. Легкоплавкое стекло [Текст] / Митати Х., Тайрацука Х. (Япония) – № 64-103794; заявл. 24.04.89; опубл. 21.11.90 – 3 с.

70. Poulain, M. Oxyfluoride glasses [Text] / M. Poulain // Proc. 6th int. symp. halide glasses VI : mater. sci. forum. – Clausthal – 1991. – V. 67-68 – P. 129–136.
71. Михтеева, Е. Ю. Строение и ионная подвижность в стеклах на основе фторидов циркония, олова (II) и висмута (III) [Текст]: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.17.11 / Михтеева Елена Юрьевна; Ин-т химии ДВО РАН. – Владивосток, 2008. – 24 с.
72. Петровский, Г. П. Электропроводность некоторых фторидных стёкол [Текст] / Г. П. Петровский, Е. К. Леко, О. В. Мазурин // Оптико-механическая промышленность. – 1961. – №2. – С. 16–21.
73. А.с. 456795 СССР, МКИ² С 03 С 7/10. Эмаль [Текст] / В. Е. Горбатенко, Е. В. Усенко, В. П. Ратькова, Г. Н. Мирончук, В. Д. Коновалов (СССР). – № 1904997/29-33; заявл. 05.04.73; опубл. 15.01.75, Бюл. № 2. – 2 с.
74. А.с. 1636364 А1 СССР, МКИ⁵ С 03 С 8/12. Фритта [Текст] / Л. К. Ушакова, Л. Г. Ходский, Г. Т. Бречко, И. П. Голубовская (СССР). – № 4643596/33; заявл. 30.01.89; опубл. 23.03.91, Бюл. № 11. – 2 с.
75. ГОСТ 21139-87. Генераторы и установки высокочастотные промышленные для индукционного и диэлектрического нагрева. Общие технические условия [Текст] – Введ. 1988-07-01. – М. : Изд-во стандартов, 1988. – 12 с.
76. Аппен, А.А. Температуроустойчивые неорганические покрытия / А.А. Аппен – Л.: Химия, 1976. – 295 с.
77. А.с. 544622 СССР, МКИ² С 03 С 3/08. Стекло [Текст] / А. В. Саруханишвили, В. М. Пилишвили, В. А. Наруслишвили, Н. В. Хаджавелидзе (СССР). – № 2138044/ 33; заявл. 27.05.75; опубл. 30.01.77, Бюл. № 4. – 2 с.
78. А.с. 590272 СССР, МКИ² С 03 С 3/04. Стекло для спаивания с медью [Текст] / А. В. Саруханишвили, В. М. Пилишвили (СССР). – № 2347213/29-33; заявл. 12.04.76; опубл. 30.01.78, Бюл. № 4. – 2 с.
79. А.с. 967977 СССР, МКИ³ С 03 С 7/10. Эмалевое покрытие для меди и ее сплавов [Текст] / Л. К. Бидерманис, Я. П. Лиепиньш, Ю. А. Бука (СССР). – № 3286549/29-33; заявл. 04.05.81; опубл. 23.10.82, Бюл. № 39. – 5 с.

80. А.с. 1296529 А1 СССР, МКИ⁴ С 03 С 8/24. Электроизоляционное стекло [Текст] / Г. С. Ивакова, Т. И. Дравнина, В. А. Спиридолов, Л. И. Вензель, Г. А. Кудрявцева (СССР). – № 3937672/29-33; заявл. 30.07.85; опубл. 15.03.87, Бюл. № 10. – 3 с.

81. А.с. 1754682 А1 СССР, МКИ⁵ С 03 С 8/02. Стекло для изоляционного покрытия металла [Текст] / Н. М. Бобкова, Л. Ф. Папко, С. А. Зайдман, Л. Р. Ермолаева (СССР). – № 4866067/33; заявл. 17.09.90; опубл. 15.08.92, Бюл. № 30. – 3 с.

82. А.с. 1248968 А1 СССР, МКИ⁴ С 03 С 3/064. Стекло [Текст] / Н. М. Бобкова, Г. Г. Скрипко, М. П. Гласова, С. П. Ржевская (СССР). – № 3835548/29-33; заявл. 04.01.85; опубл. 07.08.86, Бюл. № 29. – 3 с.

83. А.с. 948920 СССР, МКИ³ С 03 С 3/16. Стекло для спаивания с металлами [Текст] / Г. С. Вртанесян, Р. С. Сарингюлян, К. А. Костанян, А. И. Кияшев, Ф. З. Розенфельд (СССР). – № 3211644/29-33; заявл. 04.12.80; опубл. 07.08.82, Бюл. № 29. – 2 с.

84. А.с. 1209622 А СССР, МКИ⁴ С 03 С 3/19. Стекло [Текст] / Г. С. Вртанесян, Р. Ж. Карапетян (СССР). – № 3824724/29-33; заявл. 18.12.84; опубл. 07.02.86, Бюл. № 5. – 2 с.

85. А.с. 1201245 А СССР, МКИ⁴ С 03 С 3/19. Стекло [Текст] / Н. Б. Князяк, Р. М. Оганесян, В. П. Тороян, Э. Г. Хачатрян, С. А. Григорьян, Г. М. Абрамян (СССР). – № 3678353/29-33; заявл. 23.12.83; опубл. 30.12.85, Бюл. № 48. – 3 с.

86. Заявка 2682373 Франция, МПК⁵ С 03 С 3/21. Compositions de verres sans plomb pour scellement sur cuivre [Text] / Boissiere J. (Франция) – № 9112698; заявл. 15.10.91; опубл. 16.04.93.

87. Пат. 6407020 США, МПК⁷ С 03 С 1/00. Ceramic composition [Text] / Ohkawa H., Sakurai T. (Японія) – № 09/538397; заявл. 29.03.0; опубл. 18.06.02 – 8 с.

88. Пат. 2091354 С1 Российская Федерация, МПК⁶ С 04 В 41/70. Высокотемпературное защитное покрытие [Текст] / Азамат А. Ф., Горский С.А., Ковалевская О. Н., Косоногов А. Е., Рыжов В. Г., Федючук А. К. (Россия); заявитель

ПО Южн. машиностроит. завод, патентообладатель Укр. НИИ технол. машиностр.– № 4535344/03; заявл. 09.07.90; опубл. 27.09.97, Бюл. № 27. – 5 с.

89. А.с. 1595802 А1 СССР, МКИ⁵ С 03 С 3/064. Стекло [Текст] / И. К. Немкович, Н. М. Миронович, К. И. Бланк, Л. А. Беспамятнова, Р. Г. Айнштейн (СССР). – № 4496818/23-33; заявл. 17.10.88; опубл. 30.09.90, Бюл. № 36. – 2 с.

90. А.с. 128254 А1 СССР, МКИ⁶ С 03 С 8/08. Бессвинцовая эмаль для покрытия изделий из алюминия и сплавов на его основе [Текст] / С. Г. Туманов, Л. Е. Пронина, А. Я. Гришина (СССР). – № 627917/22; заявл. 21.05.59; опубл. 01.01.60, Бюл. № 9. – 1 с.

91. Петцольд, А. Эмаль и эмалирование [Текст]: справочник / А. Петцольд, Г. Пешманн; пер. с нем. Е. К. Бухмана. – М.: Металлургия, 1990. – 574 с.

92. Эмалирование алюминия [Текст]: сборник переводов и аннотаций / отв. ред. Ф. М. Флигельман; Научн.-исслед. ин-т мест. и топливн. пром-ти. – К.: Госплан УССР, 1958. – 89 с.

93. Осинцев, О. Е. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки [Текст]: справочник / О. Е. Осинцев, В. Н. Федоров – М.: Машиностроение, 2004. – 336 с.

94. Аникеенко, В. М. Обмоточные провода [Текст]: учеб. пособие / В. М. Аникеенко [и др.] – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 190 с.

95. Варгин, В. В. Эмалирование металлических изделий [Текст] / В. В. Варгин [и др.] – Л. : Машиностроение, 1972. – 496 с.

96. Журавлев, Г. И. Химия и технология термостойких неорганических покрытий [Текст] / Г. И. Журавлев. – Л. : Химия, 1975. – 200 с.

97. Мазурин, О.В. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Стеклообразный кремнезем и двухкомпонентные силикатные системы [Текст] / О.В. Мазурин, М.В. Стрельцина, Т.П. Швайко-Швайковская. – Л.: Наука, 1973. – Т.1 – 444 с.

98. Мазурин, О.В. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Трехкомпонентные силикатные системы [Текст] / О.В. Мазурин, М.В. Стрельцина, Т.П. Швайко-Швайковская. – Л.: Наука, 1977. – Т.3, Ч.1 – 586 с.
99. База данных SciGlass-7.4 [Электронный ресурс]: MDL Information system. – Shrewsbury: Institute of theoretical chemistry, 2009. – Режим доступа: <http://www.sciglass.info>. – Заголовок с экрана.
100. База данных Glass Properties [Электронный ресурс]: Information system, 2007. – Режим доступа: <http://www.glassproperties.com>.
101. Привень, А. И. Разработка метода расчета вязкости многокомпонентных стеклообразующих расплавов в широкой области температур [Текст]: автореф. дисс. ... канд. техн. наук.: 05.17.11 / Привень Александр Ильич; Ин-т. хим. силик. им. И. В. Гребенщикова РАН. – Санкт-Петербург, 1998. – 24 с.
102. Привень, А. И. Основы расчета концентрационно-температурно-временных зависимостей свойств оксидных стеклообразующих веществ в широкой области составов и температур [Текст]: автореф. дисс. ... докт. техн. наук.: 02.00.21 / Привень Александр Ильич; РАН Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова, АОЗТ «Термэкс». – Санкт-Петербург, 2002. – 40 с.
103. Аппен, А. А. Расчет оптических свойств, плотности и коэффициента расширения силикатных стекол по их составу [Текст] / А. А. Аппен // ДАН СССР. – 1949. – Т. 69, № 6. – С. 841–844.
104. Шульга, Т. Ф. Електроізоляційні скло- та склокристалічні покриття для маловуглецевої сталі та алюмінію [Текст]: автореф. дисс. ... канд. техн. наук.: 05.17.11 / Шульга Тетяна Федорівна; ДВНЗ УДХТУ. – Дніпропетровськ, 2011. – 23 с.
105. Маховська, І. А. Розробка складів стекол та технологій гарячого декорування скловиробів [Текст]: автореф. дисс. ... канд. техн. наук.: 05.17.11 / Маховська Ірина Анатоліївна; ДВНЗ УДХТУ. – Дніпропетровськ, 2006. – 21 с.
106. Рубанова, О. М. Хімічностійкі склоемалі для водонагрівальних апаратів [Текст]: автореф. дисс. ... канд. техн. наук.: 05.17.11 / Рубанова Ольга Миколаївна; ДВНЗ УДХТУ. – Дніпропетровськ, 2014. – 25 с.

107. Колесников, В. Л. Компьютерное моделирование и оптимизация химико-технологических систем [Текст]: учеб. пособие / В. Л. Колесников, И. М. Жарский, П. П. Урбанович – Минск: БГТУ, 2004. – 532 с.
108. ASTM Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. – Philadelphia, 1977. – 880 p.
109. Китайгородский, И. И. Технология стекла: учебн. пособ. [для студ. вузов] [Текст] / И. И. Китайгородский, Н. Н. Качалов, В. В. Варгин [и др.]; под. ред. И. И. Китайгородского – М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1961. – 623 с.
110. Сангадиев, С. Ш. Определение параметров уравнения Фогеля-Фульчера-Таммана для температурной зависимости вязкости в области перехода жидкость-стекло [Текст] / С. Ш. Сангадиев, С. Б. Мункуева, Д. С. Сандитов // Вестник Бурятского гос. ун-та. – 2009. – №3. – С. 153–156.
111. Meerlender, G. Die erweiterte Jenckel-Gleichung eine leistungsfähige viskositäts-temperatur-formel [Text] / G. Meerlender // Rheologica acta – 1967. – Vol.6, № 4. – P. 309–377.
112. Jenckel, E. Zur temperatureihangigkeit der viskosität von schmelzen [Text] / E. Jenckel // Zeitschrift für physikalische chemie – 1939. – Bd. 184, № 1. – S. 309-319.
113. Waterton, S. C. The viscosity-temperature relationship and some inference on the nature of molten and of plastic glass [Text] / S. C. Waterton // Journal of the society of glass technology – 1932. – Vol. 16. – P. 244–253.
114. Смирнов, В. Г. Вязкость стекла [Текст]: учеб. пособие / В. Г. Смирнов, М. А. Семин. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1987. – 64 с.
115. Певзнер, Б. З. Модель формирования покрытия из порошка стекла при нагревании [Текст] / Б. З. Певзнер, А. Ю. Азбель // Физика и химия стекла. – 1993. – Т. 19, №1. – С. 169–189.
116. Певзнер, Б. З. Некоторые вопросы формирования порошково-обжиговых покрытий [Текст] / Б. З. Певзнер, В. Е. Махов, В. А. Борисенко // Получение и применение защитных покрытий. – Л.: Наука, 1987. – С. 78–81.

117. Пат. 2213711 С2 Российская Федерация, МПК⁷ С 03 С 8/08. Легкоплавкая эмаль для алюминия [Текст] / Яценко Е. А., Зубехин А. П., Шкуракова Е. А. (Россия); заявители и патентообладатели Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический университет). – №2001134000/03; заявл. 13.12.01; опубл. 10.10.03, – 4 с.: ил.
118. Салей, Ан. А. Емалі для алюмінію електротехнічного призначення [Текст] / Ан. А. Салей, Т. Ф. Шульга, В. І. Голеус // IV Міжн. конфер.: тези допов. IV Міжн. конфер студ., аспір. та молод. вчених з хімії та хім. техн. НТУУ КПІ, ХТФ / Нац. техн. унів. Укр. «Київ. політехн. унів.» – К., 2012. – С. 219.
119. Пат. UA 106167 С2 Україна, МПК (2014.01) С 03 С 8/02 (2006.01), С 23 D 5/00. Емаль для алюмінію [Текст] / В. І. Голеус, Т. Ф. Шульга, Ан. А. Салей (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ «Укр. держ. хім. – техн. ун-т.» – № a201308632; заявл. 09.07.13; опубл. 25.07.14, Бюл. № 14. – 4 с.
120. Голеус, В. И. Расчет поверхностного натяжения расплавов боросиликатных стекол [Текст] / В. И. Голеус, А. Я. Белый, Э. М. Сардак, Я. И. Белый // Стекло и керамика. – 1996 – №8. – С. 6–8.
121. Варгин, В. В. Технология эмали и эмалирования металлов [Текст] / В.В. Варгин [и др.] – М.: Госстройиздат, 1958. – 398 с.
122. Петцольд, А. Эмаль [Текст] / А. Петцольд; пер. с нем. М. В. Серебряковой. – М.: Металлургиздат, 1958. – 512 с.
123. Шалкаускас, М. Химическая металлизация пластмасс [Текст] / М. Шалкаускас, А. Вашкялис. – Л.: Химия, 1985. – 144 с.
124. Голеус, В.И. Электроизоляционные эмали для алюминия / В.И. Голеус, Т.Ф. Шульга // Вісник національного технічного університету ХПІ. – 2009. – № 22. – С. 14–19.
125. Салей, Ан. А. Дослідження формування контактного шару емаль-алюміній [Текст] / Ан. А. Салей, Т. Ф. Шульга, В. І. Голеус // Межд. науч.-техн. конфер.: тезисы докл. Межд. науч.-техн. конфер. «Физ.-хим. пробл. в техн. тугоплавких неметалл. и силикатн. матер.» ДВНЗ УДХТУ / Держ. вищий навч. закл. «Укр. держ. хім.-техн. унів.». – Дніпропетровськ, 2013. – С. 101.

126. Аппен, А. А. Химия стекла [Текст] / А.А. Аппен. – Л.: Химия, 1976. – 141 с.
127. Голеус, В.И. Расчет вязкости эмалевых стекол в области температур размягчения [Текст] / В.И. Голеус, Ан.А. Салей // Стекло и керамика. – 2014. – № 9. – С. 38–40.
128. Голеус, В. И. Расчет вязкости расплавов боросиликатных эмалей в зависимости от их состава и температуры [Текст] / В. И. Голеус, Ан. А. Салей // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – № 1. – С. 44–47.
129. Торопов, Н. А. Диаграммы состояния силикатных систем. Тройные силикатные системы [Текст]: справочник / Н. А. Торопов [и др.] - Л.: Наука, 1972. – Вып. 3. – 448 с.
130. Куйкабаева, А. А. Массоперенос трития, генерируемого в литиевой керамике при воздействии нейтронного облучения [Текст]: автореф. дисс. ... докт. физ. наук.: 01.04.16 / Куйкабаева Айжан Амангалиевна; Казахский национальный университет им. Аль-Фараби. – Алматы, 2008. – 27 с.
131. Красов, В. Г. Толстопленочная технология в СВЧ микроэлектронике [Текст] / В. Г. Красов, Г. Б. Петраускас, Ю. С. Чернозубов. – М.: Радио и связь, 1985. – 167 с.
132. Павлушкин, Н.М. Основы технологии ситаллов [Текст]: учеб. пособие для вузов / Н. М. Павлушкин – М.: Стройиздат, 1979. – 360 с.
133. Салей, Ан. А. Дослідження впливу оксиду ніобію на властивості склоемалей для алюмінію [Текст] / Ан. А. Салей, Т. Ф. Шульга, В. І. Голеус // VI Міжн. наук.-техн. конфер. : тези допов. VI Міжн. наук.-техн. конфер. студ., аспір. та молод. вчених ДВНЗ УДХТУ / Держ. вищий навч. закл. «Укр. держ. хім.-техн. унів.» – Дніпропетровськ., 2013. – С. 178.
134. Салей, Ан. А. Електроізоляційні склопокриття для алюмінію [Текст] / Ан. А. Салей, Т. Ф. Шульга, В. І. Голеус // Всеукр. конкурс студ. наук. робіт з напр. «Хіміч. техн.» : тези допов. Всеукр. конкурс студ. наук. робіт з напр. «Хіміч. техн.» / Держ. вищий навч. закл. «Укр. держ. хім.-техн. унів.». – Дніпропетровськ., 2012. – С. 32.

135. Пат. UA 106166 C2 Україна, МПК (2014.01) C 03 C 8/02 (2006.01), C 23 D 5/00. Емаль [Текст] / Голеус В. І., Шульга Т. Ф., Салей Ан. А. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ „Укр. держ. хім. – техн. ун-т.” – № а 201308629; заявл. 09.07.13; опубл. 25.07.14, Бюл. № 14. – 4 с.
136. Голеус, В.І. Дослідження формування емалевих покріттів на алюмінії [Текст] / В.І. Голеус, Ан.А. Салей // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – Т. 15 – №3. – С. 672–676.
137. Голеус, В.І. Вплив лужних оксидів на властивості емалей для алюмінію [Текст] / В.І. Голеус, Ан.А. Салей, Т.Ф. Шульга // Вісник Національного технічного університету ХПІ. – 2013. – № 64. – С. 34–38.
138. Салей, Ан. А. Дослідження впливу ситалізованої добавки на термічні властивості покріття для алюмінію [Текст] / Ан. А. Салей, В. І. Голеус // Межд. науч.-техн. конфер.: тезисы докл. Межд. науч.-техн. конфер. «Технол. и примен. огнеупор. и техническ. керам. в промышлен.» ПАО «УкрНИИ огнеупоров им. А. С. Бережного» / Публ. акц. общ. «Укр. научн.-исслед. инст. огнеуп. им. А. С. Бережного». – Хар'ков, 2014. – С. 70–71.
139. Безбородов, М. А. Самопроизвольная кристаллизация силикатных стекол [Текст] / М. А. Безбородов – Минск: Наука и техника, 1981. – 248 с.
140. Странд, З. Стеклокристаллические материалы [Текст] / З. Странд; пер. с чеш. И. Н. Князевой. – М.: Стройиздат, 1988. – 256 с.
141. Бережной, А. И. Ситаллы и фотоситаллы [Текст] / А. И. Бережной. – М.: Машиностроение, 1981. – 464 с.
142. Артамонова, М. В. Химическая технология стекла и ситаллов [Текст]: учебник для вузов / М. В. Артамонова, М. С. Асланова, И. М. Бужинский [и др.]; под ред. Н. М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.
143. Солнцев, С. С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали [Текст] / С. С. Солнцев. – М.: Машиностроение, 1984. – 256 с.
144. Белый, А. Я. Электроизоляционные стеклокристаллические покрытия для стальных подложек пленочных нагревателей [Текст] / автореф. дис. ... канд. техн.

наук: 05.17.11 / Белый Александр Яковлевич; ДВНЗ УДХТУ. – Днепропетровск, 2000. – 19 с.

145. Зубехин, А. П. Одноразовый обжиг двухслойного эмалевого покрытия [Текст] / А. П. Зубехин, О. А. Крутенко // Стекло и керамика. – 1998. – №6. – С. 12–24.

146. Салей, Ан. А. Склопокриття для міді електротехнічного призначення [Текст] / Ан. А. Салей, К. К. Циганова, Т. Ф. Шульга, В. І. Голеус // Межд. науч.-техн. конфер.: тезисы докл. Межд. науч.-техн. конфер. «Технол. и примен. огнеупор. и техническ. керам. в промышлен.» ПАО «УкрНИИ огнеупоров им. А. С. Бережного»/ Публ. акц. общ. «Укр. научн.-исслед. инст. огнеуп. им. А. С. Бережного». – Харьков, 2013. – С. 81–82.

147. Прудникова, І. І. Електрофоретичне нанесення склокристалічних покріттів на сталь [Текст] / І. І. Прудникова, Ан. А. Салей, В. І. Голеус // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених присвячена 85-річчю ДВНЗ УДХТУ / Держ. вищий навч. закл. «Укр. держ. хім.-техн. унів.». – Дніпропетровськ, 2015. – С. 34.

Приложение А

Программа для расчета оптимального состава стекла с заданным комплексом свойств

ORIGIN:= 1

Уравнение для расчета вязкости расплава

$$\lg\eta(x, t) := A\eta \cdot x + 7.89396 \frac{10^6}{(t + 273)^2} - \frac{11997.6}{t + 273} + \frac{(B\eta \cdot x)}{t + 273}$$

Уравнение для расчета поверхностного натяжения расплава

$$\sigma(x, t) := \sigma_1 \cdot x + \sum \sigma_2(x, t)$$

Уравнение для расчета ТКЛР

$$tkh(x) := tk_{lr} \cdot x$$

Уравнение для расчета водоустойчивости стеклофритт, $\lg HCl$, $\text{см}^3/\text{г}$

$$XStF(x) := \sum XSt(x)$$

Уравнение для расчета температуры ($^{\circ}\text{C}$), при которой $\lg\eta = 9$ - 13

$$T\eta(x, \eta) := t\eta \cdot x + \sum t(x, \eta)$$

Пределы содержания компонентов, мол. %

min	max
-----	-----

1 SiO ₂	37	60
2 B ₂ O ₃	0	8
3 P ₂ O ₃	0	01.5
4 TiO ₂	0	12
5 ZrO ₂	0	03
6 Al ₂ O ₃	0	03
7 Bi ₂ O ₃	0	01.5
8 Li ₂ O	0	015
9 Na ₂ O	0	20
10 K ₂ O	01	15
11 MgO	0	08
12 CaO	0	08
13 SrO	0	08
14 BaO	0	08
15 ZnO	0	08
16 CdO	0	0
17 PbO	0	0
18 MnO	0	4
19 Fe ₂ O ₃	0	01
20 FeO	0	0
21 CoO	00.	01.0
22 NiO	0	0
23 CuO	0	2.5
24 F	0	01

min :=

max :=

Целевая функция

(минимальное значение водоустойчивости фритты, $\lg HCl, \text{см}^3/\text{г}$):

$$f(x) := XStF(x)$$

Given

Заданные ограничения на свойства стекол

- | | |
|---|----------------------------|
| 1. Температура обжига, $^{\circ}\text{C}$ | $t := 600$ |
| 2. Поверхностное натяжение при температуре обжига, дин/см | $\sigma(x, t) \leq 25$ |
| 3. Вязкость при температуре обжига, \lg (пуаз) | $\lg \eta(x, t) \leq 3.50$ |
| 4. Вязкость при температуре варки 1100°C , \lg (пуаз) | $\lg \eta(x, 1100) \leq 2$ |
| 5. ТКЛР, град. $^{-1}$ | $tklr(x) \geq 130$ |

Заданные ограничения на содержание компонентов

- | | |
|---|--|
| 1. Пределы содержания компонентов, мол. % | $x \geq m_{ir}$ |
| | $x \leq m_{av}$ |
| 2. Сумма всех оксидов, мол. % | $\sum_{i=1}^{23} x_i = 100$ |
| 3. Сумма щелочных оксидов ($\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), мол. % | $x_8 + x_9 + x_{10} \geq 25$ |
| | $x_8 + x_9 + x_{10} \leq 30$ |
| 4. Сумма базовых оксидов ($\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$), мол. % | $x_1 + x_2 + x_8 + x_9 + x_{10} \geq 60$ |
| | $x_1 + x_2 + x_8 + x_9 + x_{10} \leq 80$ |

Результаты расчета состава и значений свойств

$$xx := \text{Minimiz} f, x$$

Целевая функция (минимальное значение водоустойчивости покрытия, $\lg HCl$)

$$f(x) = -1.097$$

Состав стеклофритты
масс. %

	1
1	32.908
2	8.245
3	0
4	14.199
5	0.674
6	0
7	0
8	4.553
9	9.84
10	20.925
11	0
12	0
13	0
14	0
15	0
16	0
17	0
18	2.237
19	2.363
20	0
21	1.109
22	0
23	2.947
24	0.281

xm =

1	SiO ₂
2	B ₂ O ₃
3	P ₂ O ₃
4	TiO ₂
5	ZrO ₂
6	Al ₂ O ₃
7	Bi ₂ O ₃
8	Li ₂ O
9	Na ₂ O
10	K ₂ O
11	MgO
12	CaO
13	SrO
14	BaO
15	ZnO
16	CdO
17	PbO
18	MnO
19	Fe ₂ O ₃
20	FeO
21	CoO
22	NiO
23	CuO
24	F

	1
1	37
2	8
3	0
4	12
5	0.369
6	0
7	0
8	10.283
9	10.717
10	15
11	0
12	0
13	0
14	0
15	0
16	0
17	0
18	2.131
19	1
20	0
21	1
22	0
23	2.5
24	1

xx =

1	SiO ₂
2	B ₂ O ₃
3	P ₂ O ₃
4	TiO ₂
5	ZrO ₂
6	Al ₂ O ₃
7	Bi ₂ O ₃
8	Li ₂ O
9	Na ₂ O
10	K ₂ O
11	MgO
12	CaO
13	SrO
14	BaO
15	ZnO
16	CdO
17	PbO
18	MnO
19	Fe ₂ O ₃
20	FeO
21	CoO
22	NiO
23	CuO
24	F

Свойства стеклофритты

Вязкость при температуре варки, $\lg\eta$, (пуаз)

$$\lg\eta(x, 1100) = 0.156$$

Вязкость при температуре обжига, $\lg\eta$, (пуаз)

$$\lg\eta(x, t) = 3.5$$

Температура ($^{\circ}\text{C}$), при которой $\lg\eta = 9$ (пуаз)

$$T\eta(x, 9) = 427.891$$

Температура ($^{\circ}\text{C}$), при которой $\lg\eta = 11.5$ (пуаз)

$$T\eta(x, 11.5) = 385.195$$

Температура ($^{\circ}\text{C}$), при которой $\lg\eta = 13$ (пуаз)

$$T\eta(x, 13) = 372.97$$

Поверхностное натяжение при температуре обжига, дин/см

$$\sigma(x, t) = 255$$

ТКЛР, град.⁻¹

$$tklr(x) = 160.438$$

Водоустойчивость стеклофритты, Ig HCl, см³/г

XStF(x₈) = -1.097

$$10^{XStF(x_8)-0.2} = 0.05$$

$$10^{XStF(x_8)} = 0.08$$

$$10^{XStF(x_8)+0.2} = 0.127$$

Сумма щелочных оксидов, (Li₂O+Na₂O+K₂O), мол. %

$$x_8 + x_9 + x_{10} = 36$$

Сумма базовых оксидов (Li₂O+Na₂O+K₂O+B₂O₃+SiO₂), мол. %

$$x_1 + x_2 + x_8 + x_9 + x_{10} = 81$$

Приложение Б

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор

ТОВ «Агромат-Декор»

Свертка В.І.

«4»

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Проректор з наукової роботи

ДВНЗ «Український державний
хіміко-технологічний університет»

Харченко О.В.

«4»

Акт

про проведення виробничих випробувань
електроізоляційних склокристалічних покріттів на
підкладках з алюмінію для використання при виробництві
токопровідних плівкових елементів електротехнічних
пристроїв

Ми, що нижче підписалися: представники ТОВ «Агромат-Декор» в особі головного технолога Ісіленко С.О., з одного боку та представників ДВНЗ «УДХТУ» в особі завідувача кафедри хімічної технології кераміки та скла Голеуса В.І., ст. н. с. Козиревої Т.І. та аспіранта Салея Ан.А. склали цей акт про наступне.

В період з 02.02.2015 по 06.04.2015 в умовах ДВНЗ «УДХТУ» та ТОВ «Агромат-Декор» були проведені випробування скла АГ-23, котре розроблено на кафедрі хімічної технології кераміки та скла для одержання електроізоляційних покріттів на алюмінії з метою виявлення його придатності до застосування в якості електричної ізоляції низькотемпературних плівкових нагрівальних елементів та світлодіодних панелей.

Вміст компонентів, що входять до хімічного складу розробленого скла наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Оксидний та сировинний склади розробленого скла ДВНЗ «УДХТУ»

Хімічний склад скла АГ-23		Шихтовий склад скла	
Оксид	масс. %	Компоненти шихти	Склад шихти на 100 мас. част. фрити
SiO ₂	32,91	Кварцовий пісок	32,76
B ₂ O ₃	8,25	Борна кислота	14,78
TiO ₂	14,20	Діоксид титану	14,18
ZrO ₂	0,67	Цирконовий концентрат.	1,04
Li ₂ O	4,55	Карбонат літію	11,26
Na ₂ O	9,84	Карбонат натрію	16,56
K ₂ O	20,93	Карбонат калію	30,78
MnO	2,24	Діоксид марганцю	2,82
Fe ₂ O ₃	2,36	Оксид заліза	2,35
CoO	1,11	Оксид кобальту	1,17
CuO	2,94	Оксид міді	2,94
F	0,28	Кремнєфтористий натрій	0,46

Варку скла проводили в умовах ДВНЗ «УДХТУ» в електричні печі з карбідокремнієвими нагрівачами в шамотних тиглях при температурі 1100-1150 °C протягом 40-45 хвилин. За цей час шихта повністю розплавлялась з утворенням гомогенного розплаву, з якого потім виготовляли методом літва у сталеві форми зразки скла для визначення фізико-хімічних властивостей. Залишок розплаву гранулювали виливанням його у холодну воду. Одержані таким чином гранулят використовували для виготовлення методом трафаретного друку електроізоляційних покріттів на пласких алюмінієвих підкладинках плівкових нагрівачів.

Значення властивостей скла визначено з використанням стандартних методик і засобів вимірювання. Температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) та температуру початку розм'якшення (ТПР) скла визначено на кварцовому дилатометрі ДКВ-5А відповідно до ГОСТ 10978-83, питомий електричний опір визначено за допомогою тераометра Е6-13А,

хімічну стійкість скла визначено зерновим методом відповідно до ГОСТ 10134.1-82).

Встановлені значення фізико-хімічних властивостей скла подано в табл. 2.

Таблиця 2 – Фізико-хімічні властивості скла АГ-23

ТКЛР в температурному інтервалі 20-400 ⁰ С, $\alpha 10^7, K^{-1}$	ТПР, ⁰ С	Питомий електричний опір при 150 ⁰ С, ом·см	Водостійкість (В), кількість 0,01 н HCl, яка витрачена на нейтралізацію витяжки, см ³ /г, (гідролітичний клас водостійкості)
152,35	405	10 ^{11,7}	0,61(3/98)

Пасту для отримання покріттів методом трафаретного друку готували з використанням подрібненого скла з розміром частинок 5-10 мкм. та звязуючого на основі терпеніолу з додаванням 3% етилцелюлози, вміст зв'язки у пасті – 15%.

Подрібнення скла здійснювали в планетарному млині з використанням халцедонових млинових куль та барабанів. Змішування порошка з звязкою здійснювали на вальцях до утворення гомогенної пасті.

Покріття наносили на алюмінієві вироби крізь сітчатий трафарет N 072 Кількість шарів – 6.

Перед нанесенням наступного шару відбувалась сушка покріття при температурі 110 ⁰С протягом 15 хвилин. Після нанесення останнього шару покріття, алюмінієві вироби підлягали випалу у виробничій конвеєрній печі при 570-590 ⁰С впродовж 20-25 хвилин.

Отримані покріття характеризуються узгодженими показниками по ТКЛР з алюмінієм, що підтверджується бездефектною поверхнею склошару та робочою температурою 270 ⁰С, яка являється цілком достатньою для виробів вищезгаданого призначення.

Висновок

Розроблені покриття за якістю та кількістю показниками відповідають вимогам, які надаються до серійних малопотужних плівкових нагрівальних елементів та світлодіодних панелей.

Головний технолог

Ісіленко С.О.

Зав. каф. ХТКС

Голеус В. І.

Ст.н.с.

Козирєва Т. І.

Аспірант

Салєй Ан. А.

Приложение В



ТЕХНОЛОГІЧНА ІНСТРУКЦІЯ
на виготовлення електроізоляційних покрів на алюмінії

Технологічна інструкція
на виготовлення електроізоляційних склокристалічних покриттів на алюмінію
марки А0, які розроблені кафедрою хімічної технології кераміки та скла

1. Покриття призначені для електроізоляції алюмінієвих підкладинок плівкових нагрівачів та світлодіодних панелей

2. Виготовлення електроізоляційного покриття передбачає наступні основні технологічні операції:

- підготовку поверхні металу (піскоструйна обробка та міднення поверхні);
- виготовлення склофрити;
- нанесення покриття.

3. Підготовка поверхні алюмінію А0 перед нанесенням покриття може бути виконана за наступною технологією.

3.1. Для збільшення адгезії покриття з металом та знежиренням алюмінієві вироби проходять піскоструйну обробку (пісок фракцією 0,5-0,8 мм). Таким чином абразивно видаляються часточки бруду та мастил, а також шар Al_2O_3 , який володіє високою хімічною стійкістю в окисних середовищах.

3.2. З метою збільшення зчеплення між металом та шаром покриття, а також розтічності склопокриття на алюмінії, після піскоструйної обробки відбувається хімічне міднення поверхні. Для цього алюмінієві підкладинки занурюють у розчин для міднення з наступним кількісним співвідношенням компонентів (г/л):

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 12;

Трилон-Б – 25;

Формалін (40%) – 25;

$NaOH$ – 9;

Вода – 1000.

При проведенні міднення даний розчин нагрівали до температури 25-35 $^{\circ}C$, алюмінієві підкладинки занурювали в розчин і витримували протягом 15-20 с з подальшим промиванням в холодній проточній воді. В результаті поверхня алюмінію після обробки мала золотисто-рожевий колір. Після промивання при

температури 110-115 $^{\circ}\text{C}$ протягом 10-15 хвилин була проведена сушка зразків і негайне нанесення покриття на поверхню.

4. Для отримання покриття використовується склофрита, розроблена на кафедрі хімічної технології кераміки та скла, хімічний склад якої представлений в табл. 1

Таблиця 1 – Хімічний склад склофрити, мас.%

№ п/п	Оксид	Вміст оксиду (мас.%)
1	SiO_2	32,91
2	B_2O_3	8,25
3	TiO_2	14,20
4	ZrO_2	0,67
5	Li_2O	4,55
6	Na_2O	9,84
7	K_2O	20,93
8	MnO	2,24
9	Fe_2O_3	2,36
10	CoO	1,11
11	CuO	2,94
12	F^-	0,28

При варці склофрити рекомендується наступний склад шихти (на 1 кг скла, г), представлений в табл. 2:

Сировинні матеріали повинні відповідати вимогам ГОСТ 24405-80 «Емалі силікатні (фрити)»

Температура варки скла 1100-1150 $^{\circ}\text{C}$, витримка при максимальній температурі протягом 1-1,5 години. Готовність склоутворюючого розплаву перевіряється пробою «на нитку» та «коржик». Гранулят одержують виливанням склорозплаву на воду. Гранулят має темно-синій колір та повинен бути без видимих бульбашок, непроплавів шихти та сторонніх включень.

Таблиця 2 – Сировинний склад розробленого скла ДВНЗ «УДХТУ»

№ п/п	Компоненти шихти	Склад шихти на 1 кг фрити, г
1	Кварцовий пісок, техн	327,6
2	Борна кислота, чда	147,8
3	Діоксид титану, ч	141,8
4	Цирконієвий концентрат, техн	10,4
5	Карбонат літію, ч	112,6
6	Карбонат натрію, техн	165,6
7	Карбонат калію, ч	307,8
8	Діоксид (IV) марганцю, чда	28,2
9	Оксид (III) заліза, чда	23,5
10	Оксид (II, III) кобальту, чда	11,7
11	Оксид (II) міді, чда	29,4
12	Кремнєфтористий натрій, чда	4,6

5. Електроізоляційне покриття наноситься методом трафаретного друку, товщиною 200-250 мкм.

5.1. Для отримання пасті для трафаретного друку вихідна фракція склофрити подається на планетарний млин із халцедоновими барабанами та мелючими тілами, подрібнюється на суху до питомої поверхні 600-650 м²/кг, яка відповідає розміру часток 9-12 мкм.

5.2. Після помелу в порошок скла добавляється органічна зв'язка (5% етілцелюлози у розчині терпінеолу) в кількості 30-35 %, інтенсивно перемішується до утворення гомогенної пасті.

5.3. На трафареті встановлюється сітка №009. Зазор між трафаретом та алюмінієвою поверхнею виробу складає 0,5-0,7 мм. Після нанесення першого шару відбувається сушка покриття при 110 °С протягом 30-45 хв. На остаточно висушенню поверхні першого шару покриття відбувається нанесення другого шару, причому сітку трафарету піднімають на 0,8-1,0 мм від алюмінієвої деталі з нанесеним першим шаром покриття. Другий шар проходить сушку аналогічно першому (110 °С протягом 30-45 мин).

6. Рекомендований режим випалу виробів наступний:

6.1. Остаточно висушене покриття товщиною 0,8-1,0 мм йде на випал. Швидкість підйому температури з 20 до 590 $^{\circ}\text{C}$ складає 3 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Сумарний період підйому температури з 20 до 590 $^{\circ}\text{C}$ займає 200 хв. Випал проходить при кінцевій температурі протягом 25-30 хв, далі повільне охолодження зі швидкістю 1K/хв до 20 $^{\circ}\text{C}$.

Після випалу склокристалічне покриття характеризується температурою початку розм'якшення 410 $^{\circ}\text{C}$, температурним коефіцієнтом лінійного розширення $160 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, питомий електроопір при 150 $^{\circ}\text{C}$ складає $10^{10.9} \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Керівник роботи

Ст.н.с

Аспірант

Голеус В. І.

Козирєва Т. І.

Салєй Ан. А.

Приложение Г



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Ректор ДВНЗ УДХТУ

Півоваров О.А.

ДОВІДКА

про впровадження матеріалів дисертаційної роботи Салєя А.А. «Склоемалеві та склокристалічні електроізоляційні покриття для виробів з кольорових металів» в практику навчального процесу ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

В дисертаційній роботі Салєя Андрія Аркадійовича розроблено новий метод розрахунку залежно від складу і температури значень в'язкості багатокомпонентних боросилікатних стекол, який дозволяє з достатньою точністю проектувати склади емалей із заданим температурним режимом випалу, а також встановлені закономірності зміни технологічних та експлуатаційних властивостей багатокомпонентних боросилікатних стекол і розплавів залежно від їх складу та температури, на основі яких виконано обґрунтований вибір оптимальних складів склофрит для отримання електроізоляційних покрівель на алюмінії та міді.

Наукові та практичні результати дисертаційної роботи Салєя А.А. впроваджено в навчальний процес кафедри хімічної технології кераміки та скла ДВНЗ УДХТУ. Теоретичні та експериментальні результати, які отримані в результаті досліджень, використані курсах лекцій, практичних і лабораторних заняттях з дисциплін «Фізико-хімічні основи технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів», «Науково-дослідна та асистентська практики», «Виробництво захисних та інших функціональних покрівок на металах та кераміці», «Виробництво скла, склокристалічних матеріалів та виробів з них», «Основи наукових досліджень та технічної творчості».

Результати досліджень Салєя А.А., які приведені в дисертаційній роботі, мають практичну значимість при підготовці спеціалістів і магістрів за спеціальністю 7 (8).05130104 «Хімічні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів».

Декан факультету обладнання і технології скла, кераміки, будівельних матеріалів та харчових виробництв, д.т.н., доцент

В.о. завідувача кафедри хімічної
технології кераміки та скла, к.т.н., доцент

Barney

O.B. Зайчук

He

С.Ю. Науменко