

В.І. Голеус, Ан.А. Салей

Дослідження формування емалевих покриттів на алюмінії

*Кафедра ХТКС, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна 8,
м. Дніпропетровськ, 49005, Україна, E-mail: holvik22@gmail.com*

Порушення цілісності покриття і, як наслідок, поява різних дефектів сприяють зменшенню діелектричних характеристик покриттів. Встановлення взаємозв'язку, між технологічними властивостями емалевого розплаву і основними стадіями формування покриттів різного хімічного складу на алюмінії, дозволить своєчасно скоригувати склади з ціллю отримання суцільних бездефектних склопокриттів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

Ключові слова: емалі на алюмінії, формування покриттів, тріщини-розриви, газові бульбашки, нагрівальна приставка до оптичного мікроскопу.

Стаття постуила до редакції 09.04.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

Вступ

Сфери застосування різних виробів з емальованого алюмінію постійно розширюються. Наприклад, в приладобудуванні останнім часом знаходять широке застосування алюмінієві вироби з електроізоляційними скловидними покриттями.

Для забезпечення необхідних діелектричних показників ці покриття повинні мати мінімальну кількість дефектів, які сприяють зниженню цілісності та електричної міцності покриттів. Найбільш поширеними дефектами емалевих покриттів на алюмінії є наскрізні пори і тріщини-розриви [1].

Виникнення цих дефектів залежить як від технологічних властивостей емалевого розплаву, так і від температурно-часового режиму формування покриття. Основні стадії формування скловидного покриття на твердій поверхні за порошково-випалювальною технологією описані Б.З. Певзнером в [2,3]. Автор розробив узагальнену математичну модель формування покриття на твердій підкладці, яка дозволяє описати кінетику ущільнення порошкового склошару залежно від початкових його структурних чинників, а також в'язкості та поверхневого натягу склорозплаву. При цьому необхідно відмітити, що запропонована модель не враховує вплив на формування емалевих покриттів, як матеріалу підкладки, так і хімічного складу скла.

У зв'язку з цим метою роботи є дослідження взаємозв'язку між складом, технологічними властивостями емалевого розплаву і основними стадіями формування покриттів на алюмінії.

I. Методи та засоби досліджень

Для отримання зразків емалевих покриттів були виготовлені стекла, склади яких приведені в табл. 1.

Шихти досліджуваних емалей склалися з хімічних реактивів марок "ч" і "чда", усереднені перемішуванням у фарфоровому барабані та сплавлялися в шамотних тиглях в електричній печі при температурі 1150-1200 °С. Отримані таким чином скловидні розплави, після перевірки на гомогенність, гранулювали виливанням на воду.

Покриття на заздалегідь знежирену поверхню алюмінію наносили методом занурення в суспензію, яку отримували помелом в планетарному млині емалевих фрит із додаванням ізопропилового спирту.

Дослідження процесів, що протікають при формуванні емалевих покриттів на алюмінії проводили з використанням нагрівальної приставки до оптичного мікроскопу (рис. 1). Для цього алюмінієві зразки розміром 5×5 мм поміщалися в піч, нагрівалися зі швидкістю 200 °С/хв від кімнатної температури до температури ізотермічної витримки (580 °С), при якій завершувалося формування покриття протягом 15-20 хвилин.

Процеси, які протікають в покритті, спостерігали за допомогою мікроскопа МБС-10 і фіксували цифровою фотокамерою. При цьому для усіх досліджуваних покриттів, не залежно від їх складу, встановлені наступні загальні закономірності їх формування.

Таблиця 1

Хімічні склади емалей для алюмінію (мол. %)

№ п/п	Компоненти	Номер емалевого скла					
		1 [1]	2 [4]	3 [5]	4 [5]	5 [6]	6 [6]
1	P ₂ O ₅	-	20,3	46,6	45,8	50,5	50,3
2	B ₂ O ₃	6,2	14,2				
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	-	-	-	-	5,3	5,3
7	SrO	-	-	5,0	5,0		
8	BaO	-	-				
9	ZnO	-	-				
10	PbO	8,7	-	-	-	-	-
11	Al ₂ O ₃	-	21,4	-	-	6,0	6,4
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	-	-	-	-	-	-

II. Результати досліджень

Встановлено, що на початкових стадіях нагрівання відбувається спікання конгломерату слабозв'язаних часток порошку скла з подальшим утворенням тонкого шару скловидного розплаву на поверхні металу. Як відомо [7] швидкість такого

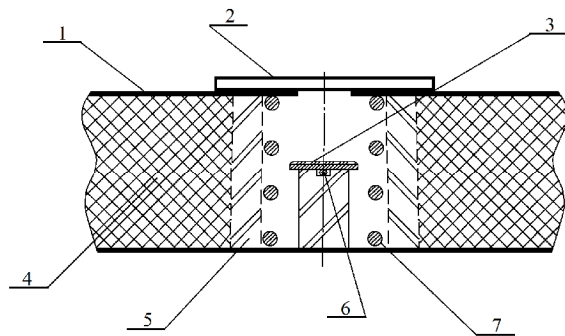


Рис. 1. Нагрівальна приставка до оптичного мікроскопу: 1 – корпус печі, 2 – кварцове скло, 3 – зразок з покриттям, 4 – волокнистий теплоізоляційний матеріал, 5 – шамотна футеровка печі, 6 – корольок термопари, 7 – платиновий нагрівач.

спікання прямо-пропорційна поверхневому натягу і обернено пропорційна в'язкості скла.

При досягненні температури 250-320 °С спостерігається розтріскування спеченого покриття (рис. 2), яке обумовлене нерівномірною усадкою порошкового шару по його товщині [2,3].

Верхні шари покриття, внаслідок їх більшої рухливості порівняно з нижніми шарами, при спіканні, піддаються найбільшій усадці. А злиття часток скла і відповідно усадка нижніх шарів покриття перешкоджає прилипанню часток скла до

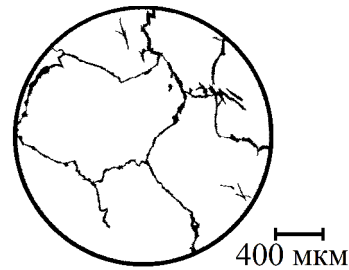


Рис. 2. Тріщиноутворення покриттів при температурі 250-320 °С.

металевої підкладки. При цьому значне теплове розширення алюмінію сприяє зміщенню часток в нижніх і верхніх шарах покриття у взаємно протилежних напрямках, яке в результаті призводить до утворення тріщин.

Подальше підвищення температури до 350-450 °С викликає поглиблення тріщин, розділення покриттів на зони з лінійними розмірами 400-500 мкм і утворенням оголених ділянок металу, ширина (L) яких залежно від складу початкового скла змінюється в межах 95-380 мкм (рис. 3). Вказане

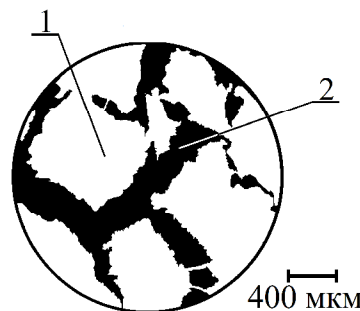


Рис. 3. Розділення покриттів на зони (1) і утворення оголених ділянок металу (2) при температурі 350-450 °С.

Таблиця 2

Властивості стекел та структурні характеристики покриттів на їх основі

№ п/п	Найменування властивостей	Номер емалевого скла					
		1	2	3	4	5	6
1	Температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) в інтервалі 20-300°C, $\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$	134	140	151	122	100	114
2	Дилатометрична температура початку розм'якшення, $t_{пр}, ^\circ C$	390	415	440	440	460	479
3	Температура склування, $t_g, ^\circ C$	360	-	372	372	436	466
4	Поверхневий натяг*, $\sigma, н/м$	0,239	0,229	0,245	0,249	0,255	0,266
5	Температура початку розтріскування покриттів, $t_1, ^\circ C$	250	300	280	280	300	320
6	Середня ширина тріщини-розриву, L, мкм.	95	150	250	270	315	380

*Розрахунок виконаний за методикою [8]

порушення цілісності покриттів обумовлене подальшим протіканням в них явищ пов'язаних з усадкою при значному одночасному тепловому розширенні матеріалу підкладки.

При температурі, яка відповідає дилатометричній температурі початку розм'якшення скла ($t_{пр}$) та при якій в'язкість його дорівнює 10^{11} - 10^{12} П, завершуються спікання і пов'язана з нею усадка покриттів. Покриття поступово розм'якшується і перетворюється на шар розплавленого скла насиченого дрібними газовими бульбашками (діаметром 50-70 мкм). Одночасно при цьому відбувається об'єднання окремих зон покриттів, що спочатку утворилися, яке супроводжується заповненням оголених ділянок поверхні металу

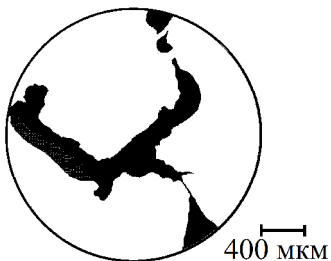


Рис. 4. Процес зонального злиття покриття.

В залежності від в'язкості скловидного розплаву процес злиття вказаних роз'єднаних зон покриттів починається при 450 °C і завершується досягши максимальної температури випалу 580 °C.

Подальша ізотермічна витримка протягом ~15 хвилин сприяє об'єднанню дрібних бульбашок у більші з подальшим їх видаленням з покриття (рис. 5).

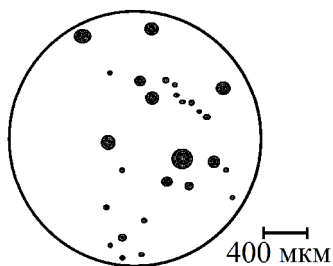


Рис. 5. Газові бульбашки в покритті при температурі 580 °C.

розплавом скла (рис. 4).

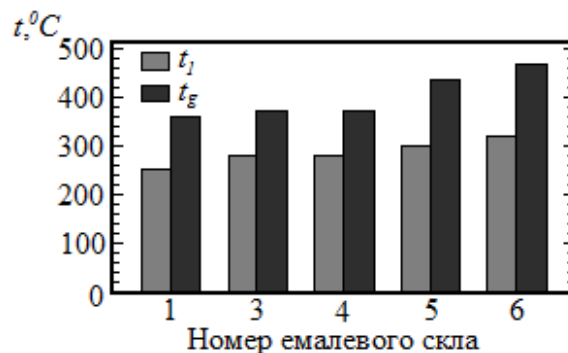
При цьому необхідно відмітити, що повне видалення газоподібної фази спостерігалось тільки для покриттів, отриманих на основі стекел (№ 1 і 2) з найменшими значеннями температури початку розм'якшення.

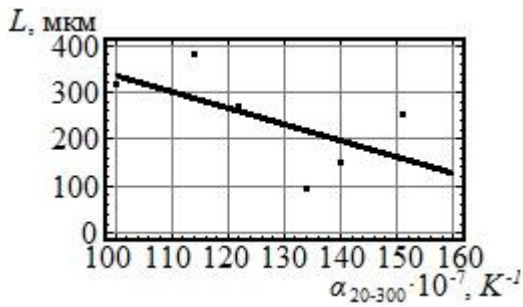
III. Обговорення результатів

Вказані зміни структури покриттів при нагріванні показали, що цілісність покриттів, передусім, залежить від утворення на початкових стадіях їх формування тріщин-розривів, а також від кількості і лінійних розмірів цих дефектів. Слід вважати, що суцільні та бездефектні покриття можуть бути отримані у разі утворення мінімальної кількості тріщин-розривів і відносно невеликої їх ширини. Виконання цієї умови залежить від властивостей використаних стекел та їх розплавів (табл. 2).

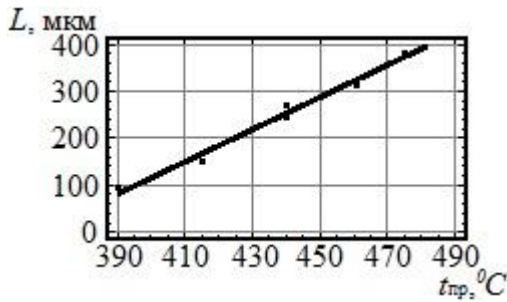
Отримані дані рис. 6 показують, що температура початку розтріскування покриттів (t_1) значно нижче температури трансформації стекел (t_g), на основі яких отримані ці покриття. Отже, можна вважати, що тріщини утворюються до початку розм'якшення скла, коли покриття знаходиться ще в слабоспеченому стані. З графіку (рис. 6) витікає також, що чим вище температура t_g стекел, тим вище відповідно і температура початку розтріскування покриттів отриманих на їх основі.

При значеннях температури вище за температуру

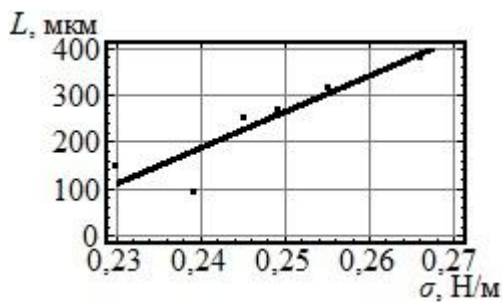
Рис. 6. Значення температури початку розтріскування покриттів (t_1) та температури трансформації стекел (t_g).



а) Коефіцієнт парної кореляції $-0,60$;



б) Коефіцієнт парної кореляції $0,99$;



в) Коефіцієнт парної кореляції $0,90$;

Рис. 7. Графіки кореляційного зв'язку між шириною дефектних тріщин та значеннями ТКЛР (а), $t_{пр}$ (б) и σ (в) стекл.

трансформації скла швидкість спікання порошкового покриття значно підвищується і викликає розділення його на зони. Як впливає з кореляційних залежностей, які показані на рис. 7, ширина тріщин-розривів (L), що утворюються при цьому, залежить від значень ТКЛР, $t_{пр}$ та σ стекл. Чим більший поверхневий натяг та більша в'язкість скла в температурній області його розм'якшення, тим більша відповідно і ширина дефектних тріщин покриття. Крім того, ширина вказаних дефектів росте також зі зменшенням значень ТКЛР.

Вищенаведене дає підставу вважати, що емалеві покриття на алюмінії з найменшою кількістю дефектів у вигляді тріщин-розривів можна отримати на основі стекл, які характеризуються найменшими значеннями дилатометричної температури початку

розм'якшення та поверхневого натягу.

Висновки

Серед досліджених стекл такими властивостями характеризуються склади стекл №1 та №2. Проте покриття на основі цих стекл не позбавлені недоліків, які не дозволяють використовувати їх у приладобудуванні в якості електроізоляційних для алюмінієвих виробів. Так, наприклад, покриття на основі скла №1 внаслідок присутності оксиду свинцю характеризується низькими значеннями електричної міцності, а покриття на основі скла №2 - недостатньою хімічною стійкістю.

Інші склади за даними [5,6] відрізняються значеннями вказаних властивостей достатніми для отримання електроізоляційних покриттів на алюмінії. Проте для отримання бездефектних покриттів на їх основі потрібне введення до складу покриттів спеціальних добавок, що знижують поверхневий натяг та в'язкість скловидного розплаву. В якості таких добавок були використанні $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, а також легкоплавке вісмут-боратне скло. При цьому встановлено зменшення розміру тріщин на стадії їх злиття до 105-120 мкм, що сприяло формуванню суцільного та бездефектного покриття при встановленому температурно-часовому режимі випалу.

Голєус В.І. – проректор з науково-педагогічної роботи, завідуючий кафедрою хімічної технології кераміки та скла, доктор технічних наук, професор;
Салей Ан.А. – аспірант кафедри хімічної технології кераміки та скла.

- [1] L.L. Bragina, A.P. Zubehin A. P. [i dr.], Tehnologija jemali i zashhitnyh pokrytij (Har'kov : NTU «HPI»; Novochoerkassk : JuRG TU (NPI), 2003).
- [2] B.Z. Pevzner, A.Ju. Azbel', Fizika i himija stekla 19 (1), 169 (1993).
- [3] B.Z. Pevzner, V.E. Mahov, V.A. Borisenko, Poluchenie i primenenie zashhitnyh pokrytij 78 (1987).
- [4] Pat. 2213711 S2 Rossijskaja Federacija, MPK7 S 03 S 8/08. Legkoplavkaja jemal' dlja aljuminija [Tekst] / Jacenko E. A., Zubehin A. P., Shkurakova E. A. (Rossija); zajaviteli i patentoobladateli Juzhno-Rossijskij gosudarstvennyj tehničeskij universitet (Novochoerkasskij politehničeskij universitet). – №2001134000/03; zajavl. 13.12.01; opubl. 10.10.03, – 4 s. : il.
- [5] An.A. Salej, T.F. Shul'ga, V.I. Goleus. IV Mizhn. Konfer. stud., aspir. ta molod. vchenih z himii ta him. tehn. NTUU „KPI”, HTF (Nac. tehn. univ. Ukr. „Kiiv. politehn. univ.”, Kiiv, 2012), s. 219
- [6] Pat. UA 106167 C2 Ukraïna, MPK (2014.01) C 03 S 8/02 (2006.01), S 23 D 5/00. Emal' dlja aljuminiju [Tekst] / Goleus V. I., Shul'ga T. F., Salej An. A. (Ukraïna) ; zajavnik ta patentovlasnik DVNZ „Ukr. derzh. him. – tehn. un-t.” - № a 201308632 ; zajavl. 09.07.13 ; opubl. 25.07.14, Bjul. № 14. - 4 s.
- [7] V.S. Gorshkov, V.G. Savel'ev, N.F. Fedorov, Fizičeskaja himija silikatov i drugih tugoplavkih soedinenij (Vysshaja shkola, Moskva, 1988).
- [8] V.I. Goleus, A.Ja. Belyj, Je.M. Sardak, Ja.I. Belyj, Steklo i keramika (8), 6 (1996).

V. Goleus, An. Salej

Research of Formation of Enamel Coverings on Aluminium

Ukrainian State University of Chemical Technology, department of ceramics and glass chemical technology, Dnepropetrovsk, Ukraine, E-mail: holvik22@gmail.com

Violation of the integrity of the coating and, consequently, the appearance of various defects help to reduce the dielectric characteristics of the coatings. Establishment of intercommunication, between technological properties of enamel fusion and basic stages of forming of coverages of different chemical composition on an aluminium, will allow in good time to correct compositions with the aim of receipt of continuous glass-coverages of zero-defects with increase operating descriptions.