

Т.Л.Ржевуская, Р.Н.Милевская,
Л.Г.Ходский, Г.В.Цыбульская
Д.Г.Воротынская

СИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СТАЛИ С ПОВЫШЕННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ

В связи с накоплением статического электричества на поверхности эмалированного технологического оборудования процессе эксплуатации возникла потребность в защите его покрытиями с повышенной электропроводностью. Известны патентные и литературные данные о полупроводящих глазурных покрытиях для керамической химаппаратуры, высоковольтных изоляторов и др. [1, 2]. Предложены проводящие глазури с добавками окислов железа, цинка и бария, проводимость которых осуществляется в основном кристаллами шпинели.

Целью настоящего исследования явилась разработка составов полупроводящих грунтовых и покровных эмалей для стали. Покровные эмали синтезировали на основе стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Склонность стекло системы к кристаллизации и повышение при этом их электропроводности явились предпосылкой для разработки на их основе стеклокристаллических эмалевых покрытий с повышенной электропроводностью [4]. Пятиокись ниобия, введенная в состав эмалей в незначительном количестве, повышая химическую устойчивость, одновременно служит стимулятором кристаллизации и способствует получению тонкокристаллической структуры покрытия. Об использовании Nb_2O_5 в эмалях имеются сведения в литературе [5]. Кристаллизация покрытий осуществляется в процессе обжига, повышенная их электропроводность обеспечивается кристаллическими фазами Fe_2O_3 и Fe_3O_4 [3]. Свойства покрытий представлены в табл.1.

Покрытие наносится на полупроводящую композиционную грунтовую эмаль. Грунтовые эмали получены путем введения в стекловидную фритту одного или двух типов порошкообразных проводящих наполнителей: никеля или никеля и кобальта в количестве 4 - 11% к массе фритты [7, 8]. Грунтовые эмали обжигаются в воздушной среде при $870-900^\circ\text{C}$. Удельное объемное электросопротивление составляет $1,41 \times 10^2 - 1,47 \times 10^6$ ом·см. К.л.тр. находится в пределах (99,0-

Таблица 1. Свойства эмалевых покрытий

Индекс эмали	Интервал плавкости, °С	Оптимальная температура обжига, °С	Удельное объемное сопротивление, ом·см
732/41	840-900	850-870	$4,01 \times 10^6$
732/58 а	840-900	850-870	$2,94 \times 10^7$
732-22 в	840-900	850-870	$1,0 \times 10^6$

^xХимическую устойчивость покрытий определяли по методике,

$105,7)10^{-7}$. град⁻¹, что позволяет наносить грунт на стальные поверхности.

Разработанные покровные полупроводящие эмали обладают удовлетворительной кислотоустойчивостью, поэтому они в сочетании с композиционными грунтами могут применяться для защиты от статического электричества оборудования, работающего в малоагрессивных взрывоопасных средах.

Изучение механизма электропроводности грунтовых эмалей проводилось с помощью рентгеноструктурного и ИК-спектроскопического анализов на приборах ДРФ-2,0 с Cu_{α} -излучением и UR -20.

На рис. 1,а изображена рентгенограмма стекловидной фритты, представляющей стеклообразную основу грунтовой эмали. Из рисунка видно, что фритта после оплавления при температуре 900°С рентгеноаморфна. На рентгенограмме смеси стекловидной фритты с порошкообразным никелем при комнатной температуре (рис. 1,б) видны четкие пики никеля: 2θ равны $44^{\circ}40'$, $52^{\circ}4'$, $76^{\circ}34'$ [9]. После оплавления при 870 и 900°С, представляющих оптимальные пределы температуры обжига грунтовой эмали (рис. 1, в,г), наблюдаем снижение интенсивности пиков, что при отсутствии появления новых кристаллических соединений свидетельствует о взаимодействии частично окислившегося никеля с силикатным расплавом с образованием в стекле новых никельсодержащих соединений.

Рассмотрение ИК-спектров стекловидной фритты, оплавленной при температуре 900°С, и смесей этой же фритты с порошкообразным никелем, оплавленных при 870 и 900°С (рис. 2, а, б, в), свидетельствует о том, что при введении никеля и повышении температуры оплавления наблюдаются умень-

Термостойкость, °C	К, л, т. р. 10^7 гр^{-1}	Химическая устойчивость (потери массы) $\text{мг}/\text{см}^2 \times$	
		$4\% \text{CH}_3 \text{COOH}$	2н NaOH
300	76,25	0,024	0,98
300	80,0	0,26	0,304
300	88,3	0,16	0,75

описанной в [6].

шение интенсивности полосы поглощения в области $1500 - 1300 \text{ см}^{-1}$, рост и некоторое изменение формы полосы поглощения в области $1100 - 900 \text{ см}^{-1}$, относящихся к боратным и силикатным структурам [10]. Одновременно с изменением формы полосы $1100 - 900 \text{ см}^{-1}$ появляется ее низко-

Рис. 1. Рентгенограммы:

а — стекловидная фритта, оплавленная при температуре 900°C в течение 0,5 ч; б — смесь стекловидной фритты с никелем при комнатной температуре; в — стекловидная фритта с никелем, оплавленная при температуре 870°C (0,5 ч); г — стекловидная фритта с никелем, оплавленная при температуре 900°C (0,5 ч).

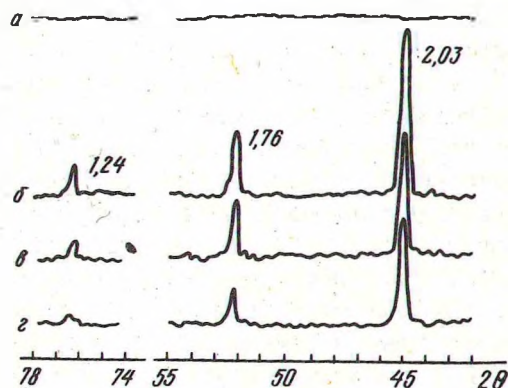
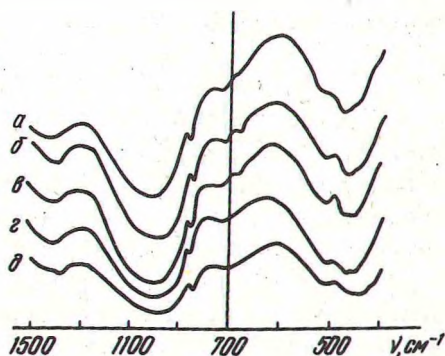


Рис. 2. ИК-спектры поглощения:

а — стекловидная фритта, оплавленная при температуре 870°C (0,5 ч); б — стекловидная фритта с никелем, оплавленная при температуре 870°C (0,5 ч); в — стекловидная фритта с никелем, оплавленная при температуре 900°C (0,5 ч); г — смесь стекловидной фритты с окисью никеля при комнатной температуре; д — стекловидная фритта с окисью никеля, оплавленная при температуре 870°C .



частотная составляющая. Введение порошкообразного никеля и рост температуры оплавления приводят к увеличению интенсивности данной полосы (рис. 2, б, в) и к исчезновению дифференциации. Одновременно появляется полоса поглощения в области $520 - 500 \text{ см}^{-1}$.

Обращаясь к рис. 2, г, на котором представлен контрольный ИК-спектр поглощения смеси этой же стекловидной фритты с NiO при комнатной температуре, и сранивая его с ИК-спектром чистой фритты (см. рис. 2, а), видим, что полоса поглощения в области $520 - 500 \text{ см}^{-1}$ относится к окиси никеля. После оплавления смеси стекловидной фритты с окисью никеля при 870°C (рис. 2, д) полоса поглощения в области $520 - 500 \text{ см}^{-1}$ аналогично ИК-спектрам смеси фритты с порошкообразным никелем (см. рис. 2, б, в) несколько изменяет форму, исчезает дифференциация полосы в области $500 - 400 \text{ см}^{-1}$ и изменяются формы полос в областях $1500 - 1300$ и $1100 - 900 \text{ см}^{-1}$. В последней также появляется низкочастотная составляющая.

Анализ рентгенограмм и ИК-спектров смесей стекловидной фритты с порошкообразным никелем и стекловидной фритты с окисью никеля при комнатной температуре и после оплавления свидетельствует о том, что при введении в стекловидную фритту порошкообразного никеля последний частично окисляется в расплаве и вступает с ним во взаимодействие с образованием новых никельсодержащих боратов, силикатов и других соединений.

На основании вышеизложенного можно сделать заключение: повышенная электропроводность композиционных грунтовых эмалей, по-видимому, осуществляется частицами никеля, соединенными между собой "перешейками" из обогащенных соединениями никеля и обладающей повышенной электропроводностью стекловидной фазы.

Л и т е р а т у р а

1. Ивахина Л.А., Богодист И.М. Полупроводящая глазурь. А.с. 310874 (СССР). - Бюл. изобрет., 1971, №24.
2. Глазурь. А.с. 387944 (СССР)/Д.М.Стронгин, Б.С.Сахановская, Т.А.Чичерина, А.А.Гефлер. - Бюл. изобрет., 1973, №28.
3. Исследование стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ /Т.Л.Ржевуская, Л.Г.Ходский, Р.Н.Милевская, Д.Г.Воротынская. - Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1978, №2, с.83 - 86.
4. Эмаль для стали. А.с.

№607804 (СССР). - Бюл. изобрет., 1978, №19. 5. E r-
p l e r R.A. Amer. cer. Soc. Bull. 1973, 52, N12, p.879-
881. 6. Кинетика разрушения эмалей и эмалевых покрытий /
Э.Э.Мазо, Л.Г.Ходский, Л.К.Ушакова и др. - Изв. АН БССР.
Сер. хим. наук, 1971, №5, с.76-81. 7. Ржевуская Т.Л.,
Милевская Р.Н. Грунтовое покрытие для стали. А.с. 549436
(СССР). - Бюл. изобрет. 1977, №9. 8. Ржевуская Т.Л.,
Милевская Р.Н. Грунтовое покрытие для стали. А.с. 565894
(СССР). - Бюл. изобрет. 1977, №27. 9. Миркин Л.И. Спра-
вочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. - М.,
1961, с.519. 10. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры ми-
нералов. - М., 1977, с.50, 56.