

нерастворимым (первичным), а кристаллизуется только в процессе обжига. Кроме циркония, в блестящей глазури с высоким содержанием SiO_2 (47,6 мол. %) присутствует и тетрагональная модификация двуокиси циркония ZrO_2 (0,204; 0,253; 0,155; 0,153 нм), а в матовых глазурях — анортит (0,402; 0,320; 0,295; 0,201 нм).

Результаты направленного опытных глазурей в градиентной печи показали, что наибольший температурный интервал матовости имеют глазури 17,18 (сечения 1); 13,14 (сечения 2); 18, 21, 22 (сечения 3); 14, 17, 18 (сечения 4), т.е. составы, в которых содержание окиси кальция составляет 15–20, а окиси натрия — 6–7,5 мол. %. Установлено, что молекулярное отношение Al_2O_3 : SiO_2 в матовых глазурях изучаемой системы лежит в пределах 1:5,3–5,7.

С увеличением количества CaO интервал матовости глазурей расширяется.

Таким образом, анализ результатов исследований показал, что область составов матовых глазурей в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ ограничивается следующими пределами содержания окислов (мол. %):

$\text{Na}_2\text{O} \leq 7,5$; $\text{CaO} \geq 12,5$; B_2O_3 20–22; Al_2O_3 7,5; $\text{SiO}_2 < 45$; ZrO_2 7,5–10. По экспериментальным данным, повышение кремнезема свыше 42,5–45 мол. % благоприятно влияет на получение блестящей поверхности.

Увеличение CaO и снижение B_2O_3 способствуют кристаллизации анортита. Получение матовых покрытий в изучаемых сечениях данной системы возможно только при кристаллизации анортита.

Л и т е р а т у р а

1. Носова З.А. Циркониевые глазури. — М., 1973. — 192 с.
2. Сахаров Н.А., Райлик Е.М. Матовые и блестящие цветные покрытия для шлакоситаллов. — В кн.: Цветные окисные стеклоподобные покрытия и материалы. Рига, 1969, с. 191–195, 183–189.
3. А.С. 1048082 (СССР). Глазурь/Г.В.Кукоев, Ю.А.Гребенюк, М.З.Гордеская и др. — Опубликовано в РЖХ, 1976, № 13.
4. Яковлева В.М. Глазури и метод глазурования при производстве рельефных орнаментированных плиток для полов: Тр. НИИ Стройкерамика. — М., 1974, вып. 39, с. 29–31.
5. Wanie W. Glasuren für wandfliesen. — Glas Email—Keram. Techn., 1959, 10, № 9, s. 348–355.
6. Booth F.T., Peel C.N. The principles of glasses opacification with zirconium silicate. — Frans. Brit. Ceram. Soc., 1969, 58, № 9, p. 532–561.

УДК 660.01

Г.Г.МАМЕДОВА, Л.С.ГЕРАСИМОВИЧ,
В.А.КОРОТИНСКИЙ, Л.Г.ХОДСКИЙ

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Пленочные электронагреватели представляют большой интерес для устройств, используемых для обогрева помещений, емкостей и в других целях.

Проведенные ранее исследования образцов с одной из изоляционных эмалей [1] показали, что ее электрическая прочность носит статистический характер. Причем интенсивность электрических пробоев на единицу площади образца возрастает с увеличением напряженности электрического поля.

Недостаточно выясненным и в то же время практически важным является вопрос влияния толщины эмалей на электроизоляционные свойства при повышенных температурах. Работы такого направления, касающиеся только стекол известны [2]. Но поскольку эмалевые покрытия отличаются от сплошного стекла физико-химической неоднородностью, определяемой дефектами в толще покрытия, растворимостью подложки и другими отрицательными свойствами, представляет интерес изучение влияния физических и структурных факторов на изоляционные свойства эмалей.

В качестве объектов исследования были взяты промышленная эмаль СТ-17, содержащая (мас. %) : SiO_2 -43; K_2O -3; Na_2O -12; MgO -2; V_2O_5 -1; Al_2O_3 -3; TiO_2 -17; Na_3AlF_6 -5; P_2O_5 -2, и эмаль 7-59, разработанная в ИОНХ АН БССР : SiO_2 -19,8; V_2O_5 -9,9; BaO -10,4; TiO_2 -1,9; ZrO_2 -11,7; Na_3AlF_6 -19,8; SrO -24,5; K_2O -0,9; Cr_2O_3 -1,1. Химические свойства этих эмалей определяли по методам, общепринятым в практике эмалирования металлов [3]. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Как видно из анализа данных таблицы, опытная эмаль 7-59 в большей степени удовлетворяет требованиям изоляционного слоя для пленочных электронагревателей, чем промышленная СТ-17, ввиду того, что она обладает большими КТР, микротвердостью и температурой начала размягчения.

КТР опытной эмали ближе по значению к КТР эмалировочных сталей, что способствует уменьшению внутренних напряжений. Температура начала размягчения и температура обжига, а также микротвердость опытной эмали значительно выше, чем промышленной. Этому способствует сильное глушение опытной эмали за счет кристаллизации соединения SrF_2 . Промышленная эмаль глушится за счет TiO_2 , и, как показывает сравнительная оценка дифрактограмм, интенсивность глушения не так велика, как в опытной эмали. Кристаллизующееся в эмали 7-59 соединение имеет температуру плавления 1190°C , в результате чего оно значительно повышает температуру размягчения и обжига.

Все эти показатели благоприятно сказываются на изоляционных свойствах, так как повышается устойчивость к локальному проплавлению, т.е. уменьшается опасность пробоев. Кроме того, изоляционная эмаль, имея высокую температуру обжига, не смешивается с токопроводящей пленкой в процессе термической обработки последней.

Для исследования электроизоляционных свойств покрытий СТ-17 и 7-59 были изготовлены емкости "А" объемом 0,25 л (образцы 1м-8м) и "Б" - 0,5 л (образцы 1б-8б). Все емкости покрывались грунтовой эмалью. После

Табл. 1. Физико-химические свойства эмалей

Свойства	Эмаль 7-59 ИОНХ АН БССР	Промыш- ленная эмаль СТ-17
Коэффициент термического расширения, $\alpha \cdot 10^7$ град ⁻¹	85,6	76,5
Температура начала размягчения, °С	562	442
Химическая устойчивость, класс	С	В
Минеральная твердость, кг/мм ²	697	482
Удельное сопротивление при 300°С, Ом·мм	$6,6 \cdot 10^7$	$3,4 \cdot 10^5$

Табл. 2. Физико-химические характеристики образцов нагревательных элементов

Идентификационный номер	Вид изоляции	Кол-во слоев изоляции	Средняя толщина изоляции, мкм	Испытание на пробой			
				температура, °С	напряжение, кВ	напряженность, кВ/мм	результаты испытаний изоляции
1А	7-59	1	212	20	0,22	1,038	Пробой
2А	"	1	262	20	0,22	0,84	"
3А	"	2	350	349	0,22	0,66	Пробоя нет
4А	"	3	430	350	0,22	0,51	"
5А	"	2	441	363	0,22	0,50	"
6А	"	4	559	373	2	3,58	Пробой
7А	"	3	594	305	2	3,37	"
8А	"	4	750	378	3	4,0	Пробоя нет
1Б	СТ-17	2	515	234	0,22	0,43	Пробой
2Б	"	2	525	55	0,22	0,42	"
3Б	"	2	585	220	2	3,42	"
4Б	"	3	760	20	0,22	0,29	"
5Б	"	3	815	276	2	2,45	"
6Б	"	4	1000	480	0,22	0,22	Пробоя нет
7Б	"	3	830	—	—	—	Не испытывалась
8Б	"	4	1000	297	2	2,0	Пробой

того на емкости "А" наносилось различное количество слоев эмали 7-59, на емкости "Б" — СТ-17. Поверх этих покрытий ложилась токопроводящая паста, на ней металлизировались контактные площадки и сверху все покрывалось эмалью СТ-17.

При изготовлении емкостей контролировали толщину всех покрытий с помощью ферромагнитного толщиномера Акулова (табл. 2). Методика эксперимента заключалась в измерении тока утечки на корпус через изоляцию при нагреве емкости на внешнем источнике тепла (электроплитке с регулируемым напряжением). Температуру изоляции измеряли с помощью термомпары и моста постоянного тока. Ток утечки на корпус контролировали многопредельным микроамперметром с выпрямительным мостом.

Результаты измерений были пересчитаны в удельные показатели: ток утечки на корпус — в удельный ток утечки на единицу поверхности изоляции. По ним были построены графические зависимости, представленные на рис. 1.

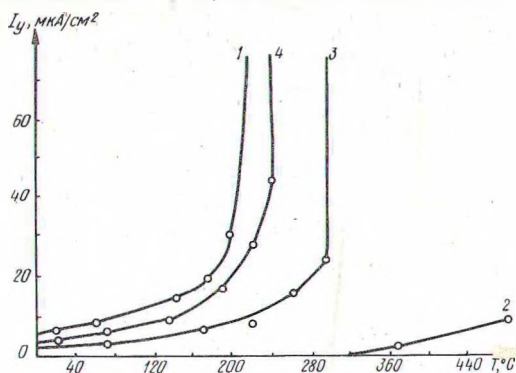


Рис. 1. Зависимость токов утечки от температуры при различной толщине эмали СТ-17. Толщина слоя (мкм): 1 — 585; 2 — 1000; 3 — 815; 4 — 515.

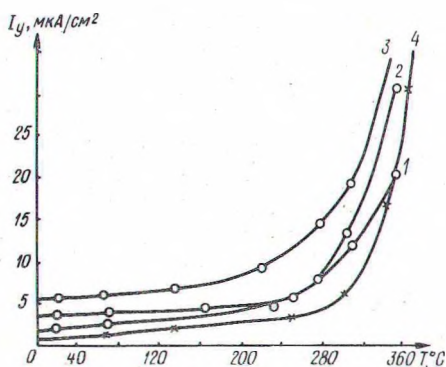


Рис. 2. Зависимость токов утечки от температуры при различной толщине эмали 7-59. Толщина слоя (мкм): 1 — 430; 2 — 594; 3 — 350; 4 — 750.

Опытным путем показано, что токи утечки значительно меньше у эмали 7-59, чем у СТ-17. Соотношение их величин, измеренных на нескольких образцах при 59°C, равно 1,66. Эмаль 7-59 обладает при 300°C сопротивлением в два порядка выше, чем промышленная (см. табл. 1). Такие сравнительно высокие электроизоляционные свойства эмали обусловлены наличием в ней большого количества RO, которые увеличивают прочность связей в структурной сетке и тем самым уменьшают диэлектрические потери [5].

Анализ графика зависимости удельного тока утечки от температуры имеет характерную зависимость, выражаемую формулой

$$\rho_V = A e^{-\frac{B}{T}} \quad [4],$$

где ρ_V — удельное объемное сопротивление изоляции; T — абсолютная температура, К; A и B — постоянные коэффициенты.

Последнее подтверждается расчетным путем и тем, что в полулогарифмической системе координат $\ln I_y - \frac{1}{T}$ эти графики имеют вид прямых. Одновременно существует обратная зависимость между толщиной покрытия и током утечки, что указывает на отсутствие влияния отдельных крупных дефектов в структуре покрытия (в пределах исследованных образцов).

Следующий этап эксперимента включал испытание емкостей, прошедших исследование на стенде, на высоковольтной пробивной установке ПИУ-1 при постоянной температуре изоляции. Емкости помещали на плитку, включенную через ЛАТР, подводили высокое напряжение от ПИУ-1 между нагревателем и корпусом. Результаты испытаний представлены в табл. 2. Их анализ указывает на низкую степень связи между температурой и пробивной напряженностью электрического поля для обоих покрытий. Отсюда можно заключить, что зависимость электрической прочности исследуемых покрытий от температуры носит вероятностный характер распределения экстремальных значений дефектов [6]. Иначе говоря, эмалевые покрытия не имеют определенной минимальной электрической прочности, а характеризуются лишь вероятностью того, что она превышает некоторое данное значение. Из сравнительной оценки данных табл. 2 видно, что испытания на пробой подтверждают повышенные электроизоляционные свойства эмали 7-59. На свойства изоляции оказывают влияние время термообработки резистивной пленки: с увеличением этого времени при заданной температуре вероятность пробоя увеличивается, что обусловлено физико-химическими процессами, происходящими на границе изоляционная эмаль — токопроводящая пленка. Внешне это проявляется в пузырении изоляционной эмали. Пузырение эмали СТ-17 имеет место в процессе обжига токопроводящей пленки при 800°C в течение 120 с, опытной эмали 7-59 — при 850°C в течение 240 с. Степень пузырения зависит от температуры и времени обработки: чем выше названные факторы, тем выше степень пузырения.

Таким образом, при сравнении данных табл. 1 и 2 видим, что по физическим и электрическим показателям опытная эмаль превосходит промышленную при использовании в качестве изоляции под токопроводящую пленку. Причиной этого являются как химический состав, так и микроструктура покрытий.

Л и т е р а т у р а

1. Герасимович Л.С., Ходский Л.Г. К вопросу об оценке электрической прочности и сплошности стеклоэмалевых покрытий. — Вестн. АН БССР. Сер. хім. наук, 1971, № 3, с. 55—60.
2. Стевелс Д. Электрические свойства стекла. — М., 1961. — 66 с.
3. Эмалирование металлических изделий /Под общ. ред. В.В.Варгина. — Л., 1972. — 186 с.
4. Мазурин О.В. Электрические свойства стекла: Тр. ЛТИ им. Ленсовета. — Л., 1962, вып. XX1. — 162 с.
5. Диэлектрическая стеатитовая керамика /Е.А.Техер, В.А.Потольский, В.Ю.Келлерман, А.Г.Сокольников. — Стекло и керамика, 1975, № 10, с. 19—21.
6. Смирнов М.В., Дуни-Барковский И.В. Курс теории вероятностей и математической статистики. — М., 1969, с. 400—401.