

621.3

Ш 62

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

621.793:661.8

УДК 621.365, 661.882

ШИНКАРЕВА Елена Владимировна

ТОКОПРОВОДЯЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

05.17.11 - технология керамических, силикатных и
тугоплавких неметаллических материалов

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Минск - 1996

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
Академии наук Беларуси

Научные руководители: доктор технических наук, профессор
Холдский Л.Г.;

кандидат технических наук, старший
научный сотрудник Тавгенъ В.В.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Кузьменков М.И.;

кандидат технических наук, доцент
Молочко А.П.

Оппонирующая организация: Научно-исследовательский институт
порошковой металлургии с опытным
производством

Защита диссертации состоится "6" июня 1996 года
в 14⁰⁰ часов на заседании Совета по защите диссертаций
Д 02.08.03 в Белорусском государственном технологическом
университете, ауд. 240, корп. 4 (220630, г. Минск, ул. Сверд-
лова, 13а).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского
государственного технологического университета

Автореферат разослан "29" апреля 1996 года.

Ученый секретарь
Совета по защите диссертаций



С.А.Гайдович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

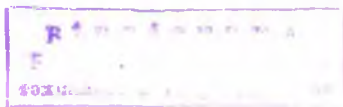
АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. В настоящее время электронагрев базируется на применении трубчатых электронагревателей (ТЭНов) с элементами сопротивления из жаропрочных деформационных сплавов.

Однако низкотемпературный нагрев (до 300°C) при помощи спиралей или лент, как известно, имеет ряд недостатков: значительный расход дорогостоящих материалов (нихром, фехраль и др.), медленный нагрев. Кроме того, из-за малой теплопроводности электроизоляции возникает перегрев нагревательных элементов, что затрудняет создание равномерного температурного поля обогреваемой поверхности.

В связи с этим замена ТЭНов на низкотемпературные пленочные электронагреватели (ПЭНы), особенно для нагрева емкостей и плоских металлических поверхностей, которые обеспечивают тесный контакт нагреваемого тела и нагревателя и, как следствие этого, высокий к.п.д., является целесообразным и экономически выгодным, и задача создания таких нагревателей является актуальной.

Известные токопроводящие покрытия, состоящие из различных органических и неорганических соединений и коллоидов — порошков металлов, графита, углеродных волокон, работоспособны только в области низких температур (до $100-150^{\circ}\text{C}$) и при малых плотностях тока, вследствие неизбежного окисления наполнителей, термической деструкции связующих, низкой стабильности электросопротивления в процессе эксплуатации.

Перспективным для получения токопроводящих покрытий является применение фосфатных связующих, характеризующихся способностью образовывать достаточно прочные температуроустойчивые структуры при относительно невысоких температурах и сохранять их при дальнейшем нагревании. Наиболее целесообразным в качестве наполнителей представляется выбор порошков металлов, выпускаемых промышленностью, характеризующихся постоянством химического и гранулометрического составов и отличающихся высокой температурой плавления, высокой коррозионной устойчивостью.



В связи с вышесказанным, создание низкотемпературных ПЭН на основе фосфатных связующих является весьма актуальной задачей.

Связь работы с текущими научными программами. Выполнение работ осуществлялось в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института общей и неорганической химии АН Б по темам: "Синтез антикоррозионных диэлектрических и токопроводящих покрытий на основе силикатных стекол и оксидометаллических композиций" (1984-1986 г.г., номер государственной регистрации темы - 01840013886), "Изучение взаимосвязи между составом, структурой и свойствами антикоррозионных, диэлектрических и токопроводящих оксидных и композиционных покрытий" (1987-1990 г.г., номер государственной регистрации темы - 01870024527) и "Разработка научных основ неорганического синтеза стекловидных и композиционных покрытий со специальными электрофизическими и защитными свойствами" (1991-1995 г.г., номер государственной регистрации темы - 1993178).

Цель и задачи исследования. Комплексное исследование взаимодействия компонентов в композиционной системе алумохромфосфатное связующее (АХФС) - порошки титана, хрома и разработки новых токопроводящих покрытий, формирующихся при низких температурах на эмалированных подложках, в частности для поверхностно-распределенных электронагревателей.

Для практической реализации поставленной цели решались задачи:

- установить характер поведения порошков титана и хрома при термообработке и влияние алумохромфосфатного связующего на окисление титана и хрома в процессе термообработки;
- установить условия формирования покрытий и изучить характер структурных и фазовых превращений в композиционных токопроводящих покрытиях;
- исследовать физико-химические и электрофизические свойства токопроводящих покрытий;
- изучить особенности проводимости исследуемых покрытий;
- разработать новые составы токопроводящих покрытий на основе АХФС и порошков титана и хрома.

Научная новизна полученных результатов. Впервые изучены физико-химические особенности процессов формирования токопре-

водящих покрытий в системе АХФС – титан – хром; изучены закономерности влияния АХФС на окисление порошков титана и хрома и на проводимость покрытий.

– Впервые разработаны и систематически исследованы новые составы токопроводящих покрытий на основе АХФС и мелкодисперсных порошков титана и хрома для практических целей.

– Установлено, что АХФС, введенное в композицию даже в небольшом количестве (10–20%), значительно замедляет процесс окисления порошков титана и хрома кислородом воздуха при нагревании, что в соответствии с другими полученными данными позволяет прогнозировать стабильность электрофизических свойств (электросопротивления и др.) токопроводящих покрытий во время эксплуатации при высоких температурах.

– Показано, что значительное уменьшение электросопротивления высоконаполненных композиций в системе АХФС – порошки титана, хрома после термобработки при 300–600°C обусловлено, в основном, увеличением проводимости оксидных пленок на поверхности металлических частиц.

– Получены новые данные о влиянии концентрации наполнителя и режима термообработки на величину электросопротивления, адгезию, влагостойкость, морозостойкость, которые могут служить научной основой синтеза нового вида токопроводящих покрытий с низким сопротивлением, водо- и морозостойких, стабильных в процессе эксплуатации, для пленочных электронагревателей, эксплуатируемых в различных атмосферных условиях.

– Получены новые данные о физико-химических факторах, обуславливающих адгезию покрытий к эмалированному металлу и стеклу.

Практическая значимость полученных результатов. На основе выдвинутых научных положений и полученных экспериментальных данных разработан новый вид токопроводящих покрытий для поверхностно-распределенных электронагревателей, которые могут быть сформированы непосредственно на подлежащих нагреву изделиях из малоуглеродистых сталей (бытовые электронагреватели и др.).

Разработаны покрытия, включающие аллюмохромфосфатное связующее и мелкодисперсные порошки титана и хрома с большим диапазоном значений удельного поверхностного сопротивления – от 10^2 до 1 Ом/см для нагревательных элементов, работающих как при низком (12; 24 В), так и при сетевом (220 В) напряжении. Положительный температурный коэффициент сопротивления покрытий

(0,010-0,126) $\% \cdot \text{град}^{-1}$ обеспечивает большую надежность электронагревательных элементов. Покртия влагостойки.

Разработанные покрытия прошли необходимую опытно-промышленную проверку, в частности, на ПО "Электромодуль" (г. Молодечно) и на ОАО "Коммунарка" (г. Минск).

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Обоснование целесообразности использования аллюмохром-фосфатного связующего, порошков титана и хрома для формирования токопроводящих покрытий на эмалированном металле.

2. Положений, подтверждающие преимущества разработанных токопроводящих покрытий низкотемпературного формирования перед известными, позволяющие создавать новые, более прогрессивные конструкции пленочных электронагревателей.

3. Установленную закономерность изменения электрофизических свойств в системе АХФС - титан - хром.

4. Обнаруженный эффект значительного (на 4-6 порядков) снижения электросопротивления композиционных покрытий на основе АХФС и порошков титана и хрома в процессе термообработки в области температур 300-600 $^{\circ}\text{C}$.

5. Результаты исследования влияния химической стойкости эмалированной подложки, температуры обработки, концентрации АХФС на адгезионную прочность композиционных покрытий к эмалированному металлу.

6. Модель, объясняющую механизм проводимости покрытий, связывающую особенности физико-химических и структурных превращений в системе АХФС - титан - хром.

Личный вклад соискателя. Лично автором выполнена основная часть экспериментальной работы и проведено теоретическое обоснование полученных результатов, изложенных в диссертации. Часть экспериментальных данных (ДТА, РФА, метод растровой микроскопии и др.) получены автором совместно с другими сотрудниками. Результаты исследований опубликованы в совместных работах.

Апробация результатов исследования. Материалы диссертации доложены и обсуждены на научно-технических конференциях Белорусского технологического института им. С.М.Кирова в 1989 - 1991 г.г., на XV совещании по жаростойким покрытиям в г. С.-Петербург в 1992 г.

Опубликованность результатов. Материалы диссертации опубликованы в 4 статьях, защищены 5 авторскими свидетельствами СССР и 1 патентом Республики Беларусь.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 130 страницах машинописного текста, включает 36 рисунков и 6 таблиц, состоит из введения, обзора литературы, методов исследования, 2 глав экспериментальной части, выводов, списка использованных источников (177 источников), а также 2 приложений, которые содержат документы с результатами эксплуатационных испытаний покрытий и электрорадиаторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована необходимость разработки композиционных токопроводящих покрытий на основе фосфатных связующих для пленочных электронагревателей. Показана перспективность использования пленочного электронагрева в народном хозяйстве.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, где приведены сведения по токопроводящим покрытиям и фосфатным связующим, интерес исследователей к которым в последние годы значительно возрос. Этому способствовали фундаментальные исследования, выполненные В.А.Колейкяным, М.М.Сычевым и др., в которых показана перспективность применения фосфатных связующих для получения специальных вяжущих материалов. Дан критический анализ особенностей и недостатков токопроводящих покрытий на органических и неорганических связках.

Сопоставляя и оценивая различные свойства жидких связующих — адгезию к стекловидным подложкам, стабильность свойств во времени, характер взаимодействия с порошками металлов, состав и свойства продуктов после термообработки для синтеза новых составов токопроводящих покрытий были взяты фосфатные связующие, которые способны образовывать прочные структуры при сравнительно невысоких температурах, сохраняя их при нагревании, и широко применяются как в различных огнеупорных бетонах, так и токопроводящих композициях. Анализ публикаций показывает, что из фосфатных связующих наибольшее применение нашли алумофосфатные связующие молярных составов $Al_2O_3 \cdot 2,5P_2O_5 \cdot nH_2O$ и $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot nH_2O$, а также алумохромфосфатные — $Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot nH_2O$. В качестве наполнителей в настоящем исследовании

были использованы мелкодисперсные порошки металлов (алюминий, бор, хром, титан, марганец, кремний, железо, медь и др.), а также их карбиды, бориды и нитриды.

Во второй главе дается описание использованных в работе методов исследования физико-химических свойств, структурно-механических и электрофизических характеристик покрытий.

При разработке оптимальных составов токопроводящих покрытий использовали алямохромфосфатное связующее (АХФС), промышленного производства по ТУ 6-18-166-83. В качестве наполнителей применяли, выпускаемые научно-производственным объединением "Тулачермет", порошки металлов, характеризующиеся постоянством химического и гранулометрического составов: титан марок ПТОМ или ПТМ по ТУ 14-1-3086-80 и хром восстановленный марок ПХМ или ПХС по ТУ 14-1-1474-75. Образцы токопроводящих покрытий готовили путем нанесения шликера методом пульверизации или облива на эмалированные стальные подложки. Покрытия высушивали на воздухе при 20-25°C в течение 0,5-1 часа, затем термообработывали в электрическом муфеле.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) измеряли на кварцевом dilatометре ДКВ-4. Адгезионную прочность исследовали на разрывной машине РТ-250-2. Влагостойкость токопроводящих покрытий определяли по изменению сопротивления после 30-60 часов кипячения образцов в дистиллированной воде или после 20-суточной выдержки в камере влаги (влажность 98%, температура 40°C). Электросопротивление покрытий измеряли с помощью комбинированного прибора Ц-4300.

Термограммы получали на дериватографе фирмы МОН. ИК-спектры записывали на спектрофотометре Specord -75. Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3 ($CuK\alpha$ - излучение, Ni-фильтр). Анионный состав продуктов взаимодействия наполнителя и связки определяли методом бумажной хроматографии. Химическую устойчивость подложек - стекол определяли порошковым методом по отношению к 2% раствору фосфорной кислоты после обработки в течение 4 часов при температуре 98°C.

pH фосфатного связующего и шликеров устанавливали с помощью pH-метра pH-340. Структуру поверхности образцов изучали с помощью растрового микроскопа JSM-35C. Дифференциальный микрокалориметр применяли с целью исследования тепловыделения при взаимодействии фосфатных связующих с наполнителями в исследу-

двух системах.

В третьей главе представлены результаты исследований по разработке новых композиционных токопроводящих покрытий.

Показано, что использование АХФС в качестве связующего в токопроводящих покрытиях по эмалированному металлу возможно в композиции с мелкодисперсными наполнителями — титаном, хромом, карбидом хрома, диборидами циркония и титана. По предварительной оценке свойств покрытий — адгезии к подложке, возможности регулирования электрических параметров (электросопротивления, температурного коэффициента сопротивления (ТКС)) наиболее подходящими являются покрытия, содержащие порошки титана и хрома. Установлена область оптимальных составов токопроводящих покрытий, содержащих (в мас.%): 65–75 хрома, 10–30 титана, 5–15 твердой АХФС (в пересчете на жидкое АХФС — 10–30%) и достаточная адгезионная прочность к изоляционной эмали І2п ($\sigma_{\text{адв.}} = 0,82\text{--}2,93 \text{ МПа}$).

Рассматриваемые токопроводящие покрытия являются неоднородными материалами, в состав которых входят компоненты, сильно отличающиеся по электросопротивлению: порошки металлов — титана и хрома и АХФС — диэлектрик ($\rho = 10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{м}$). Однако несмотря на то, что поверхность каждой частицы токопроводящего наполнителя покрыта пленкой связующего, система в целом, обнаруживает свойства проводника. Поэтому представляло интерес выяснить влияние связующего на проводимость исследуемых покрытий и попытаться установить механизм электропроводимости получаемых покрытий.

Поскольку в литературе отсутствуют сведения о поведении порошков титана и хрома при нагревании на воздухе, а также титана и хрома в композиции с АХФС была предпринята попытка изучить эти процессы.

Окисление порошкообразного титана начинается при $280\text{--}300^\circ\text{C}$ и с повышением температуры интенсивно протекает в две стадии при $600\text{--}620^\circ\text{C}$ и 700°C , полностью завершаясь при достижении 800°C . Введение 10–20% АХФС в значительной степени изменяет вид термограмм по сравнению с чистым титаном — практически отсутствуют эффекты, обусловленные окислением титана при 600°C и 700°C , а наиболее интенсивно процесс идет при 800°C и выше. По данным рентгенофазового анализа продуктами окисления являются Ti_2O_3 (рутил) и Ti_2O .

На кривой ДТА порошкообразного хрома наблюдается экзотермический эффект в области температур 380–520°C с максимумом при 460°C, сопровождаемый незначительным увеличением массы образца. Указанный эффект может быть связан с окислением примесей, в частности железа, присутствующего в исходном порошке. С повышением температуры выше 520°C масса образца увеличивается, в особенности быстро после 650°C. Реакция сопровождается выделением значительного количества тепла. Введение 10–20% АХФС сдвигает процесс интенсивного окисления хрома в область температур 780–940°C с максимумом при 860°C. Рентгенофазовым анализом в термообработанных образцах установлено образование Cr_2O_3 и $\beta-Cr_2N$.

Полученные данные показывают, что алюмохромфосфатное связующее предохраняет частицы титана и хрома от окисления в низкотемпературной области до 700°C. При 700°C начинается медленное окисление титана и хрома, усиливающееся с повышением температуры, переходя к интенсивной реакции при 800°C. Однако и в этом интервале сказывается пассивирующая роль АХФС, так как даже длительная выдержка при 800°C не приводит к полному окислению и внутри частиц сохраняется металлический титан и хром.

Результаты исследования показывают, что как на стадии сушки исследуемых композиций, так и в процессе их нагревания активного химического взаимодействия между АХФС и порошками титана и хрома не происходит. По данным микрокалориметрических измерений реакция взаимодействия титана и хрома с кислотным АХФС ($pH=1,82$) при 20°C протекает медленно – за 4 ч теплота реакции составила 339,2 Дж/г и 282,1 Дж/г (соответственно).

Типичные кривые изменения удельного поверхностного сопротивления токопроводящих покрытий в процессе нагревания – охлаждения показаны на рисунке. Большие значения электросопротивления у высушенных покрытий вполне объяснимы, если учесть тот факт, что внешняя поверхность частиц исходных порошков титана и хрома покрыта тончайшей оксидной пленкой, которая, по-видимому, сохраняется на стадии смешения с АХФС и обуславливает высокие значения электросопротивления покрытий. Можно предположить, что проводимость покрытий до термообработки осуществляется по связующему, т.е. по АХФС, и носит ионный характер. С ростом температуры до 80–100°C происходит возрастание ионной проводимости, при температуре 100–120°C, когда связующее теряет остатки свободной воды, сопротивление покрытий несколько

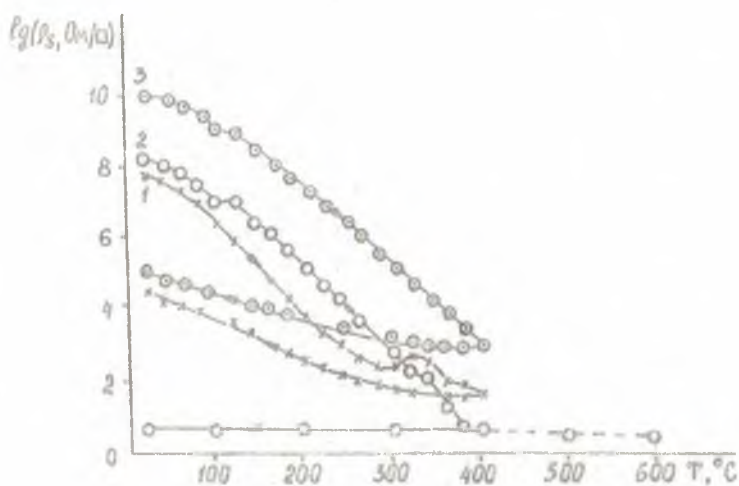


Рис. Изменение удельного поверхностного сопротивления покрытий в процессе нагревания - охлаждения :
 1 - покрытие из суспензии порошка титана в воде;
 2 - покрытие состава 90% титана + 10% АХЭС;
 3 - покрытие состава 90% хрома + 10% АХЭС.

возрастает. При дальнейшем повышении температуры наблюдается плавное уменьшение электросопротивления покрытий. На кривой температурной зависимости сопротивления покрытий на основе титана и АХЭС в районе температур 300–340°C наблюдается максимум, связанный с превращением гадрида титана, небольшое количество которого присутствует в исходном порошке. При нагревании до 400–600°C сопротивление уменьшается до нескольких единиц (2,5–4,0 Ом/□). Охлаждение образцов до комнатной температуры приводит к незначительному линейному увеличению электросопротивления покрытий, пропорционально величине ТКС, что указывает на то, что резкое уменьшение сопротивления при нагреве образцов обусловлено не температурной зависимостью сопротивления, а изменениями в структуре покрытий. Снижение электросопротивления термообработанных образцов в присутствии АХЭС может быть связано с тем, что связующее является химически активным компонентом системы и, следовательно, может взаимодействовать с порошком наполнителя композиции. Так как взаимодействие происходит на поверхности частиц, то результатом его является изменение свойств поверхности за счет растворения оксидной пленки.

Вероятно, следствием такого взаимодействия на поверхности частиц, является значительное уменьшение их поверхностного сопротивления, позволяющего перекрывать эффект возрастания сопротивления в композиции за счет разрыва части контактов связующим. Можно предположить, что связующее производит "травление" поверхности частиц наполнителя.

Добавление к наполнителю АХЭС приводит к возникновению эффекта стеснения вследствие тенденции к самопроизвольному сжатию в процессе термообработки. На стадии сушки в процессе удаления воды происходит уплотнение частиц титана и уплотнение в контактной зоне между частицами, возможно с частичным разрушением оксидной пленки по острым граням зерен. Однако уменьшение электросопротивления при нагревании наблюдается и у покрытия, нанесенного на стеклосмаль из суспензии титанового порошка в дистиллированной воде (рис.). После сушки на воздухе такое покрытие имеет сопротивление $6,3 \cdot 10^7$ Ом/□, приблизительно того же порядка, что и покрытие на основе титана с 10% АХЭС – $1,6 \cdot 10^8$ Ом/□. По мере нагревания от 20 до 400°C сопротивление титанового покрытия (по сути титанового порошка)

уменьшается до $4,0 \text{ Ом/□}$ и обусловлено только изменением электросопротивления пленки на поверхности металлических частиц.

Наблюдаемое уменьшение сопротивления покрытия в процессе нагрева вызвано изменениями в структуре и составе оксидной пленки в контактной зоне между частицами титана, нарушением ее стехиометрии, возможно за счет взаимной диффузии атомов титана в кристаллическую структуру оксидной пленки, а ионов кислорода - в решетку металлического титана. О том, что изменение сопротивления связано с состоянием оксидной пленки на поверхности зерен титана указывает и тот факт, что при длительном (несколько месяцев) хранении на воздухе образцов модельного титанового покрытия, предварительно нагретого до 400°C , происходит медленное увеличение его сопротивления с $4,0$ до 10^6 Ом/□ .

У покрытий, содержащих хром и дистиллированную воду, при нагревании от 20 до 400°C также происходит уменьшение сопротивления с 10^9 до 10^4 Ом/□ , связанное с изменением электросопротивления оксидной пленки на поверхности частиц хрома.

Таким образом, уменьшение сопротивления исследованных покрытий в результате термообработки обусловлено, по-видимому, как процессами усадки (уплотнения) и сдавливанием частиц наполнителя так и снижением электросопротивления оксидных пленок на поверхности частиц.

Установлено, что токопроводящие покрытия оптимального состава обладают достаточно высокой прочностью сцепления с электроизоляционной эмалью И2п непосредственно после сушки при комнатной температуре ($\sigma_{\text{сдв.}}$ составляет $2,34 \text{ МПа}$). Последующая термообработка до 550°C увеличивает адгезионную прочность покрытия незначительно ($\sigma_{\text{сдв.}}$ составляет $2,74 \text{ МПа}$). Повышение температуры обработки образцов от 600 до 800°C увеличивает адгезию покрытия к эмали И2п ($\sigma_{\text{сдв.}} = 2,97\text{--}4,0 \text{ МПа}$). Влияние повышенной температуры на прочность сцепления токопроводящих покрытий с эмалью, по-видимому, обусловлено тем, что при температурах $600\text{--}800^\circ\text{C}$ происходит размягчение эмали, при этом покрытие вплавляется в эмаль и разрушение клеевого шва происходит по эмали и на границе раздела покрытие - эмаль, а не по токопроводящему покрытию.

Показано, что адгезия покрытий к стеклоэмали зависит от химической стойкости стеклопокрытия. Важнейшим фактором, определяющим возможность получения фосфатных токопроводящих пок-

рытий с повышенной прочностью сцепления со стеклоподложками является интенсивность химического взаимодействия стекла с кислотным шликером. Использование в качестве диэлектрических подложек для изготовления качественных нагревательных элементов стекломалей средней химстойкости является одним из технологических приемов регулирования интенсивности взаимодействия кислотных фосфатных токопроводящих композиций со стеклоподложками.

Установлено, что наибольшее влияние на электрофизические свойства токопроводящих покрытий оказывают следующие факторы: состав композиции, температура и продолжительность обработки покрытий.

Оптимальным режимом термообработки исследуемых покрытий является обжиг при температуре $500-600^{\circ}\text{C}$ в течение 10-20 минут. Причем термообработке должна предшествовать предварительная сушка покрытий при комнатной температуре в течение 30-60 минут. В качестве оптимального выбрано покрытие № 589, содержащее (в мас. ч): 10 - АХФС, 70 - хрома, 20 - титана, 5 - оксида хрома (Cr_2O_3), в котором сочетается низкое значение удельного поверхностного сопротивления $\rho_s = 1,19 \text{ Ом/кв}$, положительный ТКС ($0,102\% \cdot \text{град}^{-1}$), высокая стабильность электрических параметров.

Таким образом, применение жидкой АХФС в качестве связки в композиционных токопроводящих покрытиях позволило снизить, по сравнению с известными, температуру формирования на $300-400^{\circ}\text{C}$, улучшить стабильность электрофизических характеристик при длительной эксплуатации нагревательных элементов.

Нагревательные элементы с покрытием № 589 были испытаны на панелях бытовых электрорадиаторов. Электросопротивление испытываемых панелей электрорадиаторов с покрытием № 589 за 5000 часов испытаний (без герметизации) практически не меняется - 2,2 - 2,3%.

Токопроводящее покрытие нагревателей устойчиво к воздействию пониженной температуры (-60°C) и к ударным нагрузкам, т.е. нагреватели устойчивы к воздействиям, возникающим при транспортировке и эксплуатации.

Нагревательные элементы с покрытием № 589, наряду с высокой нагрузочной способностью (до $10-15 \text{ Вт/см}^2$) отличаются также удовлетворительной термостойкостью. Лабораторные образцы этих элементов выдержали без изменения более 500 циклов в ин-

пульсном режиме "нагрев-охлаждение".

В четвертой главе изложены результаты опытно-промышленных испытаний токопроводящих покрытий. На основании комплекса проведенных физико-химических исследований предложена принципиальная технологическая блок-схема изготовления изделий с токопроводящим покрытием № 589. Шликер готовили путем смешения определенных количеств АХЭС, порошков титана и хрома, суспендирующих добавок, воды в шаровой мельнице и наносили на эмалированные пластины и панели методом пульверизации. После сушки на воздухе покрытия термообработывали при 440-600°C в течение 10 минут. Электроды наносили с помощью электрометаллизатора ЭМ-14М напылением меди или бронзы.

Технологический процесс получения и свойства разработанных токопроводящих покрытий для пленочных электронагревателей прошли опытно-промышленную апробацию на ПО "Электромодуль" (г. Молодечно). Испытания свойств нагревательных элементов на панелях проводили на опытном участке объединения по существующим там методикам и отраслевым нормативам. Результаты испытаний представлены в таблице.

Таблица

Результаты испытаний нагревательных элементов

Свойства	Токопроводящее покрытие №589
Электросопротивление, Ом	194 ± 5
Удельное поверхностное сопротивление, Ом/□	5
Мощность, Вт	250
Рабочее напряжение, В	220
Рабочая температура, °C	120 ± 5
ТКС 20-200°C. %·град ⁻¹	0,102

Испытания показали, что разработанные покрытия удовлетворяют техническим требованиям, предъявленным к токопроводящим покрытиям и могут быть использованы для изготовления электрорадиа-

торов, используемых для обогрева жилых помещений, железнодорожных вагонов и т.д., вместо известных масляных электрорадиаторов.

В первом квартале 1992 года в ИОНХ АН Б была изготовлена опытная партия (48 шт.) плоских нагревательных элементов на основе эмалированных стальных подложек и композиционного токопроводящего покрытия № 589. Нагревательные элементы с мая 1992г. по настоящее время используются на ОАО "Коммунарка" (г. Минск) (вместо импортных из ФРГ) в производстве кондитерских изделий для подогрева технологического оборудования.

ВЫВОДЫ

1. В результате изучения взаимосвязи между составом, структурой и свойствами композиционных материалов в системе алюмохромфосфатное связующее - мелкодисперсные порошки титана и хрома разработаны научные основы получения новых токопроводящих покрытий, формируемых на эмалированных или стеклянных подложках при низких температурах.

2. Впервые проведено комплексное исследование поведения порошков титана и хрома при термообработке на воздухе и в композиции с алюмохромфосфатным связующим. Установлено, что АХФС, введенное в композицию даже в небольшом количестве (10-20%) сдвигает начало окисления порошков в область более высоких температур и значительно замедляет процесс образования оксидов при 700-800°C. Показано, что процесс формирования прочной структуры покрытия сопровождается медленным химическим взаимодействием между АХФС и поверхностью частиц порошкообразного наполнителя, т.е. между оксидными пленками металлов и АХФС с образованием рентгеноаморфных фосфатов.

3. На основании анализа физико-химических исследований установлены общие закономерности в изменении свойств токопроводящих покрытий в зависимости от условий синтеза. Обнаружено значительное (на 4-6 порядков) уменьшение электросопротивления композиционных токопроводящих покрытий, содержащих 5-15% АХФС, 65-75% хрома, 10-30% титана в процессе термообработки при 300-600°C. Оптимальные значения электросопротивления ($1 \div 10 \text{ Ом/см}$) достигаются при концентрации наполнителя 85 - 95 мас.%,

Установлено, что основными факторами, определяющими высокую электропроводимость термообработанных покрытий являются:

- снижение электросопротивления оксидных пленок на поверхности металлических частиц;
- химическая активность АХФС, вступающего в медленное взаимодействие с оксидными пленками на поверхности частиц титана и хрома;
- появление эффекта стеснения металлических частиц вследствие усадки связующего при термообработке.

4. Определены оптимальные составы токопроводящих покрытий и режимы их термообработки, обеспечивающие необходимые значения удельного поверхностного электросопротивления ($I + 10 \text{ Ом/см}^2$), удовлетворительную воспроизводимость величины сопротивления, влагостойкость и морозоустойчивость покрытий.

Разработанные токопроводящие покрытия на эмалированных и стеклянных подложках характеризуются высокой стабильностью электросопротивления при эксплуатации до 300°C .

5. Адгезионную прочность покрытий к стеклоэмалевой подложке обеспечивает алюмохромфосфатное связующее при концентрации 10% и выше в результате кислотно-основного взаимодействия кислого связующего и щелочесодержащего стекла при комнатной температуре. Последующая термообработка при $300-600^\circ\text{C}$ увеличивает сцепление с подложкой незначительно. Наибольшее значение прочности сцепления до 2,74 МПа наблюдается при использовании в качестве подложки умеренно химстойких эмалей, типа I2п.

6. Разработанные в результате исследований токопроводящие покрытия защищены 5 авторскими свидетельствами СССР и 1 патентом Республики Беларусь. С использованием полученных токопроводящих покрытий разработаны пленочные нагревательные элементы на основе эмалированных подложек для низкотемпературного нагрева.

На опытном участке ПО "Электромодуль" (г. Молодечно) проведены технологические испытания токопроводящих покрытий и изготовлена партия бытовых электрорадиаторов для обогрева жилых помещений. Пленочные нагревательные элементы на основе токопроводящего покрытия и эмалированной подложки с мая 1992 г. по настоящее время используются на ОАО "Коммунарка" (г. Минск) в производстве кондитерских изделий для подогрева технологического оборудования. Проведенные испытания подтвердили высо-

кую технологичность разработанных покрытий, стабильность их свойств и надежности в процессе длительной эксплуатации. Использование токопроводящих покрытий в поверхностно-распределенных электронагревателях позволяет значительно упростить конструкцию нагревательных приборов и удешевить стоимость материалов и трудовых затрат.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях
 « научные статьи:

1. Тавгень В.В., Ходский Л.Г., Шпак Е.В., Рогов Б.С. Изоляционные свойства эмалевых покрытий для пленочных электронагревателей // Стекло и керамика.- 1988, № 7.- С. 19-20.

2. Тавгень В.В., Шпак Е.В., Ходский Л.Г. Свойства и работоспособности композиционных токопроводящих покрытий на основе фосфатных связующих // Вестн АН БССР. Сер. хім. наук.- 1989, № 6.- С. 106-108.

3. Тавгень В.В., Шинкарева Е.В., Карпинчик Е.В., Зонов Ю.Г. Изучение процессов окисления порошкообразного титана // Порошковая металлургия.- 1990, № 3.- С. 1-5.

4. Тавгень В.В., Шинкарева Е.В., Карпинчик Е.В. Влияние аллохромфосфатного связующего на окисление порошкообразного титана // Вестн АН Б. Сер. хім. наук.- 1993, № 3.- С. 119-123.

авторские свидетельства:

5. А.с. 1424603 СССР, МКИ⁴ Н 01 В 1/02. Токопроводящая композиция / Е.В.Шпак, В.В.Тавгень, Г.Г.Мамедова, Л.Г.Ходский. - № 3890194/24-07; Заявлено 30.04.85; Зарегистрировано в Гос. реестре изобретений СССР 15.05.88.

6. А.с. 1492990 СССР, МКИ⁴ Н 01 В 1/14, Н 05 В 3/12. Шликер для резистивного покрытия / В.В.Тавгень, Е.В.Шпак, Л.Г.Ходский.- № 4327023/24-07; Заявлено 26.10.87; Зарегистрировано в Гос. реестре изобретений СССР 08.03.89.

7. А.с. 1466562 СССР, МКИ⁴ Н 01 С 7/00. Состав для получения токопроводящей пленки резистивного нагревателя / Е.В.Шпак, В.В.Тавгень, Л.Г.Ходский.- № 4189064/24-21; Заявлено

Шпак Е.В. - после замужества Шинкарева Е.В.

02.02.87; Зарегистрировано в Гос. реестре изобретений СССР
15.11.88.

8. А.с. 1598718 СССР, МКИ⁵ Н 01 В 1/14. Шликер для токо-
проводящего покрытия / Е.В.Шпак, В.В.Тавгень, Л.Г.Ходский.-
№ 4649684/24-07; Заявлено 13.02.89; Зарегистрировано в Гос.
реестре изобретений СССР 08.06.90.

9. А.с. 1769624 СССР, МКИ⁵ Н 01 В 1/14. Состав для нанесе-
ния электропроводящих покрытий / Е.В.Шинкарева, В.В.Тавгень,
Л.Г.Ходский.- № 4800737/07; Заявлено 11.03.90; Зарегистрирова-
но в Гос. реестре изобретений СССР 15.06.92.

10. Заявка на выдачу патента 1880 на изобретение РБ, МПК⁵
Н 01 В 1/14. Шликер для токопроводящего покрытия / Е.В. Шинка-
рева, В.В.Тавгень, патентообладатель ИОНХ АН Б; Заявлено
12.04.94. Положительное решение от 11.04.95.

В. Шинкарева

Шынкарова Алена Уладзіміраўна

"Токаправодныя пакрыцці на аснове фасфатных связуючых"

Ключавыя словы: токаправоднае пакрыццё, дробназярністыя цітан, хром; алюмахромфасфатнае связуючае, шклоэмаль, электрасупраціўленне, рэзістывнасць нагрэў.

Аб'ектам даследавання з'яўляюцца кампазіцыйныя матэрыялы і пакрыцці на аснове фасфатных связуючых і дробназярністых напўняльнікаў – парашкоў цітану і хрому.

Мэта работы – комплекснае даследаванне ўзаемадзеяння кампанентаў у кампазіцыйнай сістэме алюмахромфасфатнае связуючае – парашкі цітану, хрому і распрацоўка саставаў і тэхналогіі атрымання токаправодных пакрыццяў, якія фарміруюцца на эмаліраваных падложках пры нізкіх тэмпературах.

З выкарыстаннем ДТА, РФА, растравай мікраскапіі і інш. даследаваны структурныя асаблівасці і фізіка-хімічны ўласцівасці кампазіцыйных матэрыялаў у залежнасці ад саставу і ўмовы тэрмаапрацоўкі. Паказана, што алюмахромфасфатнае связуючае (АХФС) зрушае працэсы акіслення парашкоў цітану і хрому ў вобласць больш высокіх тэмператур, а значнае змяншэнне электрасупраціўлення кампазіцыйных пакрыццяў пасля тэрмаапрацоўкі пры 300–600°C абумоўлена, у асноўным, павелічэннем праводнасці аэаідных плёнак на паверхні металічных часцінак.

Моцнасць счэплення кампазіцыйных пакрыццяў з эмаліраванай падложкай залежыць ад канцэнтрацыі АХФС і абумоўлена інтэнсіўнасцю ўзаемадзеяння кіслара связуючага і шчолачаэмішчальнай шклоэмалі пры пакабвай тэмпературы, а таксама суадносінамі каэфіцыентаў дыфузіянага расшырэння пакрыцця і падложкі.

У выніку даследавання распрацаваны новыя саставы токаправодных пакрыццяў, фарміруемых на шкляных і эмаліраваных падложках пры 500–600°C, якія адрозніваюцца высокай тэхналагічнасцю, малымі значэннямі ўдзельнага электрасупраціўлення ($\rho = 1 + 10 \text{ Ом/см}$), стабілізаванасцю электрасупраціўлення ў працэсе працяглай эксплуатацыі пры тэмпературах да 300°C. З выкарыстаннем распрацаваных пакрыццяў зроблены доследныя партыі награвальных прыбораў.

Шинкарева Елена Владимировна

" Токопроводящие покрытия на основе фосфатных связующих "

Ключевые слова: токопроводящее покрытие, мелкодисперсные титан, хром; алюмохромфосфатное связующее, стеклокерамика, электросопротивление, резистивный нагрев.

Объектом исследования являются композиционные материалы и покрытия на основе фосфатных связующих и мелкодисперсных наполнителей – порошков титана и хрома.

Цель работы – комплексное исследование взаимодействия компонентов в композиционной системе алюмохромфосфатное связующее – порошки титана, хрома и разработка составов и технологии получения токопроводящих покрытий, формирующихся на эмалированных подложках при низких температурах.

С использованием ДТА, РФА, растровой микроскопии и др. исследованы структурные особенности и физико-химические свойства композиционных материалов в зависимости от состава и условий термообработки. Показано, что алюмохромфосфатное связующее (АХФС) сдвигает процессы окисления порошков хрома и титана в область более высоких температур, а значительное уменьшение электросопротивления композиционных покрытий после термообработки при 300–600°C обусловлено, в основном, увеличением проводимости оксидных пленок на поверхности металлических частиц.

Прочность сцепления композиционных покрытий с эмалированной подложкой зависит от концентрации АХФС и обусловлена интенсивностью взаимодействия кислого связующего и щелочесодержащей стеклокерамики при комнатной температуре, а также соотношением коэффициентов теплового расширения покрытия и подложки.

В результате исследования разработаны новые составы токопроводящих покрытий, формируемых на стеклянных и эмалированных подложках при 500–600°C, отличающихся высокой технологичностью, малыми значениями удельного электросопротивления ($1 \div 10 \text{ Ом}/\square$), стабильностью электросопротивления в процессе длительной эксплуатации при температурах до 300°C. С использованием разработанных покрытий изготовлены опытные партии нагревательных приборов.

SUMMARY

Shinkaryova Elena Vladimirovna

" Conductive coatings based on phosphate binders "

Key words: conductive coatings, fine-dispersed titanium, chromium; aluminium-chromium-phosphate binder, glass-enamel, electrical resistivity, resistive heating.

The objects under investigation are composite materials and coatings based on phosphate binders and fillings - fine particles powders of titanium and chromium.

The aim of this work is a comprehensive study of the component's interaction in the composite system: aluminium-chromium-phosphate binder - titanium and chromium powders, and development of the compositions and technology to produce the conductive coatings on the enamelled substrate at low temperatures.

The structural features as well as physico-chemical properties of the composite materials depending on composition and thermal treatment conditions have been studied with the use of OTA, XRD, electron microscopy and other methods. It has been shown that aluminium-chromium-phosphate binder shifts the oxidation process of chromium and titanium to higher temperatures, and the significant lowering of the composite coatings resistivity after the thermal treatment at 300-600°C is caused, in general, by increasing of the oxide films conductivity, being on the metal particles surface.

The strength of adhesion of the composite coatings to the enamelled substrate depends on the ACPB concentration and caused by reactivity of the acid binder and alkaline glass-enamel at room temperature as well as by thermal expansion coefficients accordance between the coating and substrate.

As a result of research the novel conductive coatings compositions have been developed, which can be formed on glass and enamelled substrates at 500-600°C. These coatings are easy to make, have a small electrical resistivity (1-10 Ohm/cm) and feature the stability of the resistivity after the long-time use at the temperatures up to 300°C. Using the developed coatings, the pilot series of heating devices have been produced.

Шинкарева Елена Владимировна

ТОКОПРОВОДЯЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЩИХ

Подписано в печать 24.04.96. Формат 60x84¹/₁₆. Печать офсетная.

Усл.печ.л.1,5. Усл.кр.-отт.1,5. Уч.-изд.л.1,3

Заказ 136 . Тираж 50 экз.

Белорусский государственный технологический университет.

220630, Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринте Белорусского государственного
технологического университета. 220630, Минск, Свердлова, 13.