

*А. Е. Розен, И. А. Казанцев, С. Г. Усатый,
С. Н. Чугунов, И. Б. Мурадов, А. О. Кривенков*

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИМ НАПЫЛЕНИЕМ

Аннотация. Рассматривается способ создания сегнетокерамических покрытий газодинамическим напылением на токопроводящих поверхностях. Предлагается модернизация существующей установки газодинамического напыления при использовании в качестве шихтового материала сегнетокерамики. Производится оценка физико-механических и электрофизических свойств создаваемых покрытий.

Ключевые слова: газодинамическое напыление, сегнетокерамика, ЦТБС-3, связующее, сопло.

Abstract. This article describes how to create ferroelectric gas-dynamic spraying coatings on conductive surfaces. Proposed upgrading an existing installation of gas-dynamic spraying when used as charge material ferroelectric. Assesses the physical, mechanical and electrical properties of the coatings produced.

Keywords: gas-dynamic spraying, ferroelectric, middleware, nozzle.

Введение

При создании нового класса материалов, способных получать, обрабатывать и выдавать ответные сигналы, получивших название «интеллектуальные материалы», важным является вопрос технологии его создания.

Существующие на настоящий момент технологии создания на токопроводящих материалах сегнетоэлектрических пленок не обеспечивают в полной мере формирование требуемых свойств.

1 Обзор технологий создания сегнетоэлектрических покрытий

В настоящее время для создания сегнетоэлектрических слоев на металлических поверхностях используются следующие технологии:

- 1) механическая обработка керамики с последующим ее креплением [1];
- 2) химическое травление кристаллов [1];
- 3) шликерная методика [2];
- 4) электрофоретическое осаждение [3];
- 5) седиментация [3];
- 6) газометрическое распыление [4];
- 7) химическое осаждение из растворов [5];
- 8) химическое осаждение из паров (неорганических и металлоорганических соединений) [6];
- 9) зольно-гельный метод [7];
- 10) испарение в вакууме [8];
- 11) катодное распыление [9];
- 12) микродуговая обработка [10].

Перечисленные методы получения сегнетоэлектрических пленок имеют ряд общих недостатков, к числу которых относятся:

– ограниченность массогабаритных показателей изделий, на которых формируются сегнетоэлектрические пленки, вызванная ростом внутренних напряжений на границе раздела керамический слой – металлическая подложка (методы 1–12);

– нарушение стехиометрического состава (методы 7–12);

– ограниченность геометрических форм применяемых подложек (методы 1, 2, 5–7, 9, 10);

– необходимость использования подложек, изготовленных из дорогостоящих термо- и коррозионностойких материалов (методы 3–11);

– необходимость дополнительных операций по креплению слоя к подложке ввиду низкой прочности как самой пьезоэлектрической пленки, так и сцепления ее с подложкой (методы 1, 3, 5, 7–9);

– малая толщина покрытия, что в свою очередь ограничивает величину пьезоэлектрического модуля (методы 2, 4–12).

Технология создания сегнетоэлектрических пленок должна базироваться на следующих принципах:

1) процесс формирования пленки и сегнетоэлектрических свойств должен протекать без последующей термической обработки или с минимальным нагревом;

2) технология должна обеспечивать возможность формирования сегнетоэлектрических пленок на сложнопрофильных и протяженных поверхностях с неограниченными массогабаритными показателями;

3) формируемая пленка должна обладать высокими адгезионными свойствами с материалом подложки;

4) технология должна обеспечивать возможность формирования сегнетоэлектрических пленок на широкой номенклатуре металлических материалов подложки;

5) технология должна обеспечивать равномерность и высокое качество получаемых сегнетоэлектрических пленок на поверхности материала.

Данным условиям наиболее полно соответствует технология газодинамического напыления.

2 Технология газодинамического напыления

Технология нанесения покрытий (рис. 1) включает в себя нагрев сжатого газа (воздуха) 1, подачу его в сверхзвуковое сопло 4 и формирование в этом сопле сверхзвукового воздушного потока, подачу в этот поток порошкового материала, ускорение этого материала в сопле сверхзвуковым потоком воздуха и направление его на поверхность обрабатываемого изделия 7.

В качестве сегнетокерамического (СК) материала выбран цирконат-титанат бария свинца (ЦТБС-3), обладающий значительной диэлектрической проницаемостью (что важно для получения максимально возможной собственной емкости пьезоэлемента) и высокими показателями пьезоэлектрической активности. Материал ЦТБС-3 применяют при изготовлении элементов для приема и излучения акустических волн. Данный материал обладает высокой пьезоэлектрической чувствительностью в области низких частот.

Так как материал порошка ЦТБС-3 обладает практически нулевой пластичностью, то при применении подобных материалов в соответствии с предложенной технологией газодинамического напыления в состав шихты необходимо введение связующего. В качестве связующего для покрытия выбрана

эпоксидная смола марки ЭК-901, обладающая хорошими физико-механическими, диэлектрическими и высокими защитными свойствами.

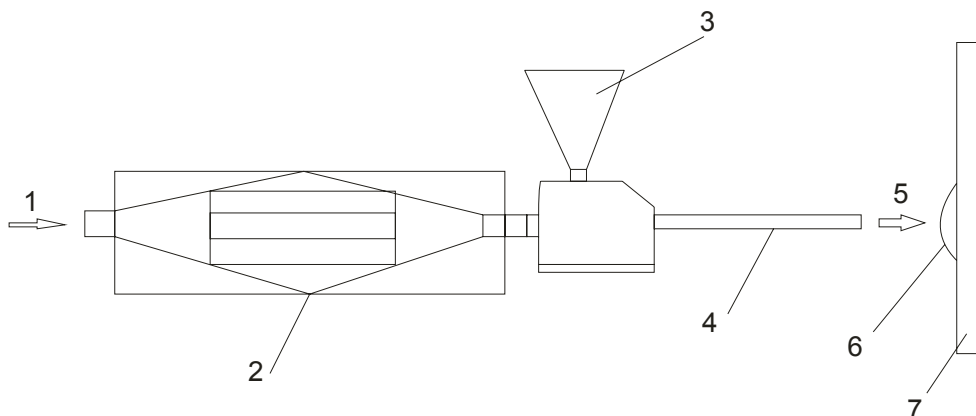


Рис. 1 Схема технологии газодинамического напыления: 1 – сжатый воздух; 2 – нагреватель; 3 – бункер; 4 – сверхзвуковое сопло; 5 – смесь воздуха и шихтового материала; 6 – формируемый слой; 7 – напыляемая поверхность

В настоящее время данная технология имеет много нерешенных вопросов. В частности, технология газодинамического напыления рассчитана на порошковые материалы, обладающие низкой плотностью и имеющие относительно невысокие температуры плавления, определенный гранулометрический состав, а также высокую сыпучесть, необходимую для инъекции порошковой смеси.

Попытка использовать сегнетокерамические материалы приводит к забиванию канала сверхзвукового сопла, так как одной инъекции недостаточно. Поэтому существует необходимость изменения способа подачи смеси в сверхзвуковое сопло.

В этой связи была разработана конструкция для подачи смеси в сверхзвуковое сопло (рис. 2). Объем бункера 7 составляет 0,5 л. В него поступает уже готовая смесь сегнетокерамического порошка.

Для повышения сыпучести шихтового состава в нижнюю часть бункера через тонкую трубку 8 с помощью компрессора подается поток воздуха. Он позволяет создавать в нижней части бункера квазипылящий слой, который удобен для инъекции. Центрирование и крепление трубки осуществляется с помощью специальных стержней, прикрепляемых при помощи пайки к стенкам бункера.

Еще одной сложностью при газодинамическом напылении является неравномерность по скорости газа и частиц шихтового материала, образующая тем самым двухфазовый поток.

Частицы и газ из места подачи шихты в сопло, где их скорость можно считать одинаковой, попадают в критическое сечение, где происходит переход движения газа от дозвукового к сверхзвуковому. Далее газ расширяется и ускоряется до сверхзвуковых скоростей. Частицы же вследствие своей инерционности не успевают разогнаться до таких же скоростей, что приводит к запаздыванию, т.е. формируется неравновесный по скорости двухфазовый поток. Для того чтобы скорость частиц приблизилась к скорости газа, необ-

ходимо делать более длинным, чем у оригинала, сверхзвуковой участок сопла. Но большая длина сопла порождает проблему больших пограничных слоев, нарастающих на его стенках. При чрезмерно большой и малой толщине сопел может стать невозможным вообще сверхзвуковое движение. Поэтому существует оптимальная длина сопла, при которой скорость частиц на срезе достигает максимально возможного значения.

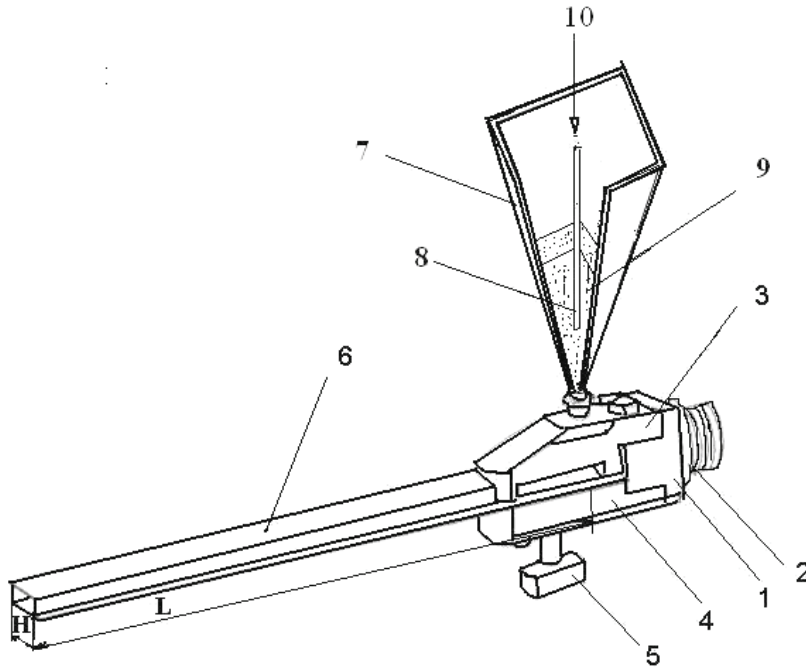


Рис. 2 Приспособление для подачи шихтового материала в сверхзвуковое сопло: 1 – профильная втулка; 2 – уплотняющая шайба; 3 – верхняя губка; 4 – нижняя губка; 5 – винтовой зажим; 6 – пластины вставки; 7 – бункер для подачи смеси; 8 – тонкостенная трубка для подачи воздуха; 9 – шихтовой материал; 10 – воздух

Величина скачка от преграды в основном зависит от поперечного размера струи. Чем он меньше, тем тоньше ударный сжатый слой и, как следствие, выше скорость частиц в момент удара. Но тонкие сопла невозможно сделать длинными. Следовательно, толщина и длина сопла являются теми параметрами, варьируя которые можно получить наибольшую скорость частицы в момент удара.

Оптимальные значения, соответствующие разгону частиц, вычисляются по формулам [11]:

$$L_{\text{опт}} = 4,06 \cdot 10^3 \rho d - 11,7;$$

$$H_{\text{опт}} = 0,048 \cdot 10^3 \rho d + 0,49,$$

где $L_{\text{опт}}$ – оптимальная длина сопла, м; $H_{\text{опт}}$ – оптимальная ширина сопла, м; d – диаметр частиц напыляемого материала, м; ρ – плотность напыляемых частиц, кг/м³.

Для нахождения оптимальных длины и ширины сверхзвукового сопла были проведены расчеты по вышеприведенным формулам для различного удельного содержания связующего в шихте (табл. 1).

Основные геометрические параметры сверхзвукового сопла при различном содержании связующего в шихте

Содержание связующего, %	Оптимальная длина сопла, мм	Оптимальная ширина сопла, мм
0	150,7	2,41
2	146,6	2,36
4	142,6	2,32
6	138,5	2,27
8	134,4	2,22
10	130,4	2,17

Плотность ЦТБС-3 составляет 8 кг/м^3 , а ЭК-901 – $1,4 \text{ кг/м}^3$, поэтому при изменении содержания связующего в составе шихты изменялась ее масса. Частицы сегнетокерамического порошка и эпоксидного связующего имеют приблизительно одинаковый диаметр.

3 Обоснование выбора режима газодинамического напыления и концентрации компонентов. Оценка механических свойств формируемого покрытия

Многие свойства формируемого покрытия, в частности величина пьезоэлектрического модуля, адгезия и когезия, напрямую зависят от процентного содержания связующего в шихте. С увеличением доли связующего основные физико-механические параметры будут улучшаться, однако для достижения максимальной пьезоэлектрической активности основной составляющей структуры должен быть сегнетокерамический материал, в нашем случае – ЦТБС-3.

Для исследования влияния процентного содержания связующего на основные параметры формируемого покрытия проведена серия экспериментов.

Процентное содержание связующего изменяли от 0 до 10 %, температуру проходящих газов – от 160 до 280 °С с шагом 40 °С. Адгезионную способность формируемого покрытия оценивали по ГОСТ 27891–88 [12], а когезионную способность – по ГОСТ 15140–78 [13].

Проведенные эксперименты показали (табл. 2), что наилучшими свойствами обладает состав с 8 % содержанием связующего ЭК-901 при температуре проходящих газов 200–240 °С (рис. 3). Покрытие, содержащее 8 % связующего, при температурах 200–240 °С обладает наивысшими прочностными показателями и имеет наиболее однородную поверхность. Для этой шихты оптимальная длина сопла – 134,4 мм, а его ширина – 2,22 мм.

Так как окончательное формирование пьезоэлектрических свойств сегнетокерамического материала происходит под воздействием сильных электрических полей при поляризации, то пористость может явиться ограничивающим фактором, в связи с чем были проведены эксперименты по снижению пористости за счет термической обработки, производимой после газодинамического напыления.

Принятый в качестве связующего материал ЭК-901 относится к классу терморепактивных материалов, окончательное формирование его свойств происходит при нагреве. Обеспечить заданный режим тепловой обработки в процессе прохождения шихты по сверхзвуковому соплу не представлялось

возможным по указанным выше причинам. Окончательное формирование комплекса свойств потребовало применения дополнительной термической обработки.

Таблица 2

Структура образцов, покрытых составом ЦТБС-3
со связующим ЭК-901, при различных температурных режимах

Температура в сверхзвуковом сопле, °С	Содержание связующего, %	Толщина СК слоя, мкм	Пористость, %	Гранулометрический состав, мкм	
				ЦТБС-3	ЭК-901
160–200	0	*	–	1,8 ± 0,5	1,4 ± 0,2
	2	*	–	1,8 ± 0,5	1,4 ± 0,2
	4	*	–	1,8 ± 0,5	1,4 ± 0,2
	6	**	–	1,8 ± 0,5	1,4 ± 0,2
	8	210	4	1,8 ± 0,5	1,4 ± 0,2
	10	240	4	1,8 ± 0,5	1,4 ± 0,2
200–240	0	*	–	1,8 ± 0,5	1,4 ± 0,2
	2	*	–	1,8 ± 0,5	1,4 ± 0,2
	4	*	–	1,8 ± 0,5	1,4 ± 0,2
	6	190	4	1,8 ± 0,5	1,4 ± 0,2
	8	230	3	1,8 ± 0,5	1,4 ± 0,2
	10	***	–	1,8 ± 0,5	1,4 ± 0,2
240–280	0	*	–	1,8 ± 0,5	1,4 ± 0,2
	2	*	–	1,8 ± 0,5	1,4 ± 0,2
	4	180	4	1,8 ± 0,5	1,4 ± 0,2
	6	200	3	1,8 ± 0,5	1,4 ± 0,2
	8	***	–	1,8 ± 0,5	1,4 ± 0,2
	10	***	–	1,8 ± 0,5	1,4 ± 0,2

* Материал отскакивает от подложки.

** Покрытие ложится неравномерно.

*** Происходит забивание канала сверхзвукового сопла.

Образцы помещали в муфельную печь СНОЛ-1,6. Нагрев и охлаждение осуществляли вместе с печью, обеспечивая скорость нагрева до 450–500 град/ч, а скорость охлаждения – не более 200 град/ч. Как видно из эксперимента, когезионная и адгезионная прочность увеличиваются после 240 °С (табл. 3).

Для измерения электрофизических характеристик и формирования пьезоэлектрической активности на сформированной поверхности создавали металлизированный слой. Он являлся одним электродом, другим – металлическая подложка, на которой было сформировано покрытие. Для металлизации малых поверхностей использовался метод термического испарения в вакууме с помощью установки вакуумного напыления УРМЗ.273.011Сп., а для протяженных поверхностей для создания металлизированного слоя использовали установку «Димет» модели 403. Напыляемый материал – АД0. Толщина образуемой пленки – 0,5...5,0 мкм.

Для формирования пьезоэлектрической активности сегнетокерамического слоя производилась поляризация, т.е. создание определенной доменной ориентации путем приложения внешнего электрического поля.

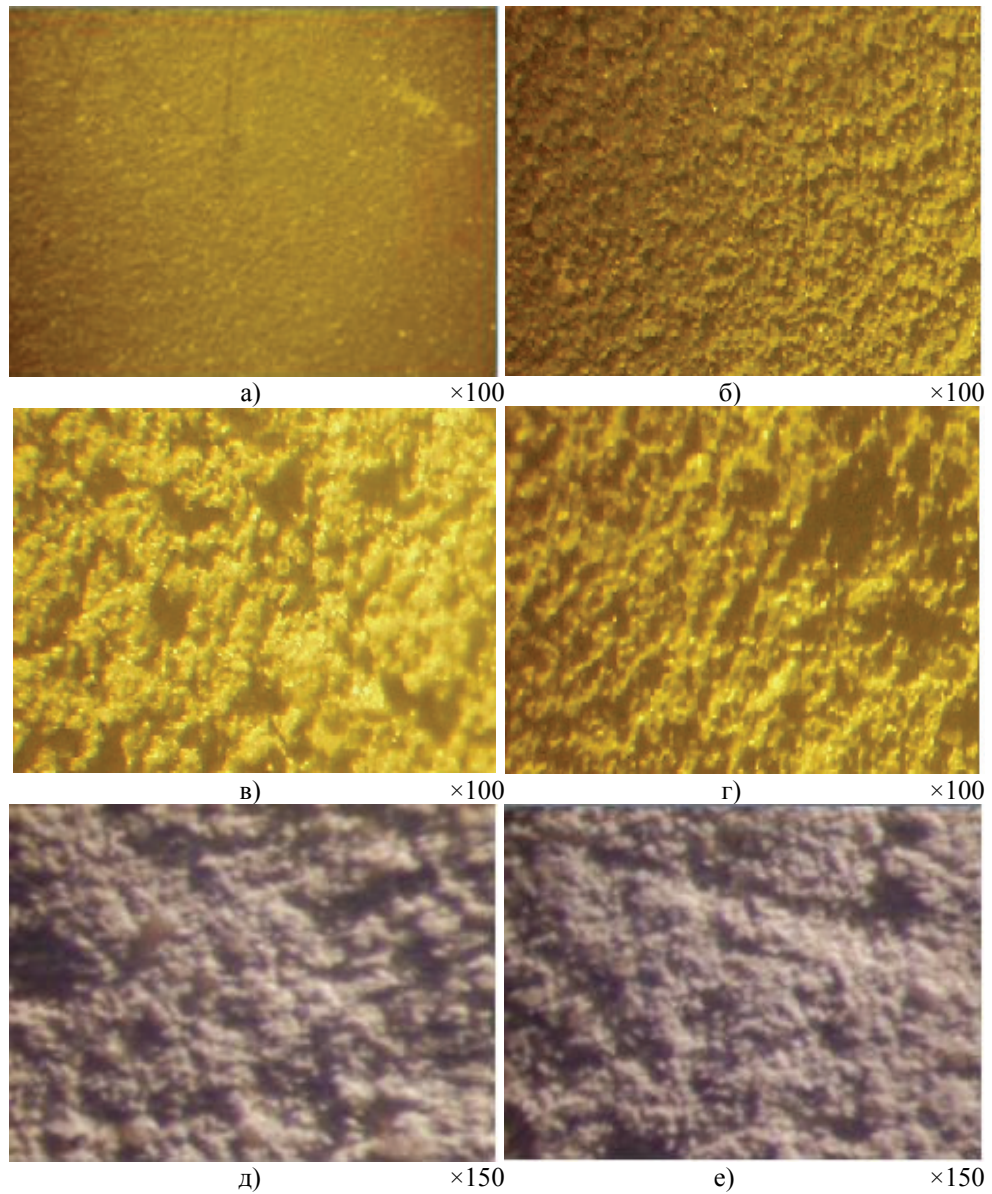


Рис. 3 Микроструктура слоев, полученных на первом температурном режиме со связующим ЭК-901: а – 0 % связующего; б – 2 % связующего; в – 4 % связующего; г – 6 % связующего; д – 8 % связующего; е – 10 % связующего

Таблица 3

Режимы термообработки сегнетокерамических покрытий со связующим ЭК-901

Температура, °С	Время выдержки, мин	Пористость, %	Когезионная прочность, баллы	Адгезионная прочность, Па
120	20	3	3	0,034
150	20	3	3	0,034
180	20	3	3	0,034
210	20	2.5	3	0,035
240	20	2	2	0,037

Основными свойствами сегнетокерамики являются: пьезоэлектрический модуль (d_{33}), относительная диэлектрическая проницаемость ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$), тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$), электрическая прочность ($E_{пр}$), температура точки Кюри (T_k).

Измерения тангенса угла диэлектрических потерь и электрической емкости проводили на «Измерителе емкости» модели Е 8-4, электрического сопротивления – на терраомметре Е-10, пьезоэлектрического модуля и пьезоэлектрической чувствительности – на установке «Атолл-3». Основные электрофизические свойства покрытия представлены в табл. 4.

Таблица 4
Основные характеристики покрытия со связующим ЭК-901

Содержание связующего, %	8
Толщина покрытия, мкм	314
Напряжение пробоя, кВ	0,8
Сопротивление, мкОм·м	0,22
Тангенс угла диэлектрических потерь	32
Емкость, пкФ	117,3
Пьезо-модуль, пКл/Н	47

Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что покрытие ЦТБС-3 с эпоксидным связующим, созданное газодинамическим напылением, имеет эксплуатационные характеристики, схожие с чистым сегнетокерамическим материалом. В результате применения технологии газодинамического напыления для создания сегнетоэлектрических покрытий возможно снижение трудоемкости и времени изготовления изделия. Данная технология обеспечивает соответствующее качество и может применяться в рамках серийного производства.

Список литературы

1. **Last, J. T.** Preparation of thin single crystals of barium titanate / J. T. Last // Rev. Scient. Instrum. – 1957. – V. 28. – № 9. – P. 720–721.
2. **Грибовский, П. О.** Миниатюрные керамические конденсаторы / П. О. Грибовский, Т. И. Терентьева. – М.: Энергия, 1966. – 144 с.
3. **Томашпольский, Ю. Я.** Сегнетоэлектрические пленки сложных окислов металлов / Ю. Я. Томашпольский, Г. Л. Платонов. – М.: Металлургия, 1978. – 140 с.
4. **Bliton, J. L.** Havell Physical properties of flame-sprayed ceramic coating / R. Havell, J. L. Bliton // Amer. Ceram. Soc. Bull. Part 2. BaTiO₃. – 1962. – V. 41. – № 11.
5. **Лурье, М. С.** Тонкие сегнетоэлектрические пленки Ba(Ti, Zr, Sn)O₃ / М. С. Лурье // ДАН СССР, 1959. – Т. 128. – № 1. – С. 73–78.
6. **Okuyama, M.** Preparation and basic properties of BaTiO₃ ferroelectric thin films and their application / M. Okuyama, Y. Hamakawa. – Ferroelectrics. – 1985. – V. 63.
7. **Гориш, А. В.** Пьезоэлектрическое приборостроение / А. В. Гориш, В. П. Дудкевич, М. Ф. Куприянов [и др.]; под ред. А. В. Горшина. – М.: ИПРЖР, 1999. – Т. 1. – 368 с.
8. **Дудкевич, В. П.** О размерных эффектах в сегнетоэлектриках / В. П. Дудкевич, Е. Г. Фесенко, А. М. Марголин // Изв. АН СССР. – 1971. – Т. 35. – № 9. – С. 17–19. – (Сер. Физическая).

9. **Марголин, А. М.** Структура и свойства пленок титаната бария, полученных методом катодного распыления / А. М. Марголин, Л. Ф. Барабанова, В. С. Бондаренко // Изв АН СССР. – 1971. – Т. 35. – № 9. – С. 23–24. – (Сер. Физическая).
10. Способ изготовления сегнетоэлектрических покрытий / А. Е. Розен, Е. М. Кирин, С. Г. Усатый, А. В. Прыщак, Г. В. Кирий, С. Н. Чугунов // Патент РФ на изобретение № 2278910 от 27.06.2006 г.
11. **Косарев, В. Ф.** Физические основы холодного газодинамического напыления : дис. д-ра.физ.-мат. наук / Косарев В. Ф. – М., 2003. – 292 с.
12. ГОСТ 27891–88 (ИСО 46-24–78). Покрытия полимерные защитные изолирующие, локализирующие, дезактивирующие и аккумулирующие. Метод определения качества снимаемости. – М., 1988.
13. ГОСТ 15140–78. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии. – М., 1978.

Розен Андрей Евгеньевич

доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой сварочного,
литейного производства
и материаловедения, Пензенский
государственный университет

E-mail: metal@diamond.pnzgu.ru

Rozen Andrey Evgenyevich

Doctor of engineering, sciences, professor,
head of sub-department of welding
and foundry production and materials
technology, Penza State University

Казанцев Игорь Алексеевич

кандидат технических наук, профессор,
кафедра сварочного, литейного
производства и материаловедения,
Пензенский государственный
университет

E-mail: metal@diamond.pnzgu.ru

Kazantsev Igor Alekseevich

Candidate of engineering sciences, profes-
sor, sub-department of welding and foundry
production and materials technology, Penza
State University

Усатый Сергей Геннадьевич

кандидат технических наук, доцент,
кафедра сварочного, литейного
производства и материаловедения,
Пензенский государственный
университет

E-mail: metal@diamond.pnzgu.ru

Usaty Sergey Gennadyevich

Candidate of engineering sciences, associate
professor, sub-department of welding and
foundry production and materials technol-
ogy, Penza State University

Чугунов Сергей Николаевич

кандидат технических наук, доцент,
кафедра сварочного, литейного
производства и материаловедения,
Пензенский государственный
университет

E-mail: metal@diamond.pnzgu.ru

Chugunov Sergey Nikolaevich

Candidate of engineering sciences, associate
professor, sub-department of welding and
foundry production and materials technol-
ogy, Penza State University

Мурадов Илья Борисович

кандидат технических наук, доцент,
кафедра сварочного, литейного
производства и материаловедения,
Пензенский государственный
университет

E-mail: metal@diamond.pnzgu.ru

Muradov Ilya Borisovich

Candidate of engineering sciences, associate
professor, sub-department of welding and
foundry production and materials technol-
ogy, Penza State University

Кривенков Алексей Олегович

кандидат технических наук, доцент,
кафедра сварочного, литейного
производства и материаловедения,
Пензенский государственный
университет

E-mail: metal@diamond.pnzgu.ru

Krivenkov Aleksey Olegovich

Candidate of engineering sciences, associate
professor, sub-department of welding and
foundry production and materials technol-
ogy, Penza State University

УДК 537.226

Розен, А. Е.

Совершенствование технологии получения сегнетоэлектрических покрытий газодинамическим напылением / А. Е. Розен, И. А. Казанцев, С. Г. Усатый, С. Н. Чугунов, И. Б. Мурадов, А. О. Кривенков // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. – 2009. – № 4 (12). – С. 150–159.