

УДК 621.35

М.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ, М.М. ПРОСКУРІН, М.В. БАНІНА, О.В. БОГОЯВЛЕНСЬКА

ЕЛЕКТРОФОРЕТИЧНЕ ОСАДЖЕННЯ СЕГНЕТОКЕРАМІКИ НА МЕТАЛЕВУ ПІДКЛАДКУ З ФЕРИТОВИМ ПОКРИТТЯМ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Встановлено режими електрофоретичного осадження покриття сегнетоелектриком ($Ba_x Sr_{(1-x)} Ti_y Zr_{(1-y)} O_3$) на підложку з феритовим підшаром. Визначено швидкість формування керамічних покриттів із лужних та кислих суспензійних електролітів, яка становить 0,4 і 0,18 г/с відповідно. Встановлено умови рівномірного висушіння покриттів.

Вступ

До найважливіших завдань сьогодення відносять захист комп'ютерних систем обробки інформації від несанкціонованого доступу, подолання проблем електромагнітної сумісності радіоелектронних пристроїв, захист біологічних об'єктів від електромагнітного випромінювання, зниження радіоспостережності об'єктів військового та цивільного призначення та ін., що зумовлює необхідність створення композиційних матеріалів нової генерації на основі комбінування електричних (сегнетоелектрики) та магнітних (ферити) матеріалів, спроможних поглинати або навпаки посилювати електромагнітне випромінювання.

Здійснені дослідження [1–3] показали, що композиційні матеріали з такими властивостями можна синтезувати з використанням барію стронцію титанату ($Ba_x Sr_{(1-x)} Ti_y Zr_{(1-y)} O_3$) та фериту ($ZnFe_2O_4$) шаруватої структури. Дослідження зі створення «надлегких» багатоцільових композиційних матеріалів, до складу яких входять феромагнітні і сегнетокерамічні речовини [4,5] призвели до створення технологій формування сегнетоелектричних та феромагнітних покриттів, насамперед методів пресування та вакуумного наплення, але вони дозволяють отримувати лише перший шар покриття, а подальше наплення чи пресування наступних шарів призводить до деструкції попередніх. Серед можливих методів синтезу покриттів магнітними та електричними матеріалами доцільним може виявитись комбінування двох електрохімічних процесів [6]: мікродугового окиснення (МДО) та електрофоретичного осадження (ЕФО). Але при реалізації такого підходу невирішеними залишаються питання — яким чином та

які саме параметри процесу впливають на швидкість і якість одержуваних покриттів, від чого залежить стійкість суспензії при ЕФО, як впливає сушіння на структуру покриттів? Намагання знайти відповіді на які і зумовило напрям досліджень.

Методика експерименту

Електрофоретичне осадження виконували в спеціалізованій комірці із термічного скла з магнітною мішалкою. Позитивними електродами, на яких формували покриття сегнетоелектриком, були мідні і алюмінієві пластини із сформованим в МДО режимі покриттям фериту розміром 20×20 мм, катод — платиновий дріт (спіраль). Напругу і струм підтримували у потрібному діапазоні за допомогою джерела живлення постійного струму Б5-44. Суспензійний електроліт готували на основі гідроксиду калію або щавлевої кислоти, як дисперсійне середовище використовували дистильовану воду, а дисперсійний матеріал — порошок сегнетоелектрика з розміром частинок 1–10 мкм. Як полімерне зв'язуюче застосовували натрійкарбоксиметилцелюлозу (Na-КМЦ), що вводили до складу електроліту [6].

Сушіння осаджених керамічних покриттів виконували конвективним способом, при якому волога випаровується за рахунок тепла, що надходить від сушильного агента (повітря) при температурі $30-50^\circ\text{C}$ і швидкості руху потоку 1–2 м/с.

Елементний склад синтезованих покриттів визначали рентгенівським флуоресцентним методом із застосуванням портативного рентгенівського універсального технічного спектрометра «Спрут» з відносним стандартним відхиленням $10^{-3}-10^{-2}$. Поверхню зразків досліджували скануючим електронним мікроскопом ZEISS EVO 40XVP, візу-

альний аналіз поверхні покриттів виконували оптичним мікроскопом МБС-9.

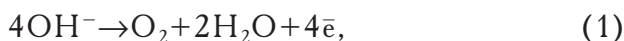
Обговорення результатів

Класична схема ЕФО включає в себе декілька стадій [7], зокрема: приготування стійкої суспензії дисперсного матеріалу ($Ba_xSr_{(1-x)}Ti_yZr_{(1-y)}O_3$) у відповідному дисперсійному середовищі; електрофоретичне нанесення покриття; сушіння і наступне спікання одержаного покриття.

Перенесення частинок в електричному полі можливе лише за наявності на їх поверхні електричного заряду, який утворюється внаслідок вибіркової адсорбції іонів, що містяться в дисперсійному середовищі (адсорбційний механізм виникнення заряду), під впливом іонізації поверхні твердої фази (дисоціаційний механізм) або орієнтації дипольних молекул дисперсійного середовища на поверхні частинок дисперсної фази (орієнтаційний механізм) [8]. В будь-якому разі заряди на поверхні частинок разом з протиіонами дисперсійного середовища утворюють подвійний електричний шар.

При електрофоретичному осадженні перенесення електрики в суспензіях здійснюється не тільки іонами, що створюють подвійний електричний шар, а й головним чином іонами, що з'являються при дисоціації зарядоутворюючих електролітів.

Електрофоретичне осадження дисперсних частинок (1–10 мкм) титанату барію стронцію ($Ba_xSr_{(1-x)}Ti_yZr_{(1-y)}O_3$) з дисперсійного середовища на основі лужних розчинів (гідроксиду калію) відбувається на аноді і супроводжується виділенням газоподібного кисню за реакцією:



а на катоді виділяється водень за рахунок розряду молекул води:



На катоді відновлюється водень (2), іони лужного металу разом з іоном водню і гідроксидіоном приймають участь в перенесенні електричних зарядів.

Експериментальні дослідження довели, що електрофоретичне покриття формується на аноді з високою швидкістю – 45–50 мкм/хв, а для отримання покриттів більшої товщини весь процес, починаючи від просочення електролітом раніше отриманого осаду, здійснюють повторно.

Оскільки підвищена концентрація форетичний суспензії призводить до стиснення подвійного електричного шару, і, як наслідок, зниження дзета-потенціалу, погіршення седиментаційної стійкості та зниження форетичної рухливості [8], концентрацію робочих розчинів КОН обмежували 0,5 моль/дм³. В більш концентрованих розчинах швидкість формування осаду сегнетоелектрика зни-

жується (рис. 1,а), а покриття максимальної товщиною (45–50 мкм) осаджується в діапазоні концентрацій гідроксиду калію 0,2–0,4 моль/дм³.

Покриття сегнетоелектрику, що отримане на аноді з розчину 0,5 моль/дм³ КОН при напрузі $U=60$ В і тривалості процесу $\tau=60$ с характеризується нерівномірною по товщині поверхнею і губчато-пористою структурою, що можливо пояснюється перебігом реакції виділенням газоподібного кисню (1).

Залежність швидкості форетичного осадження сегнетоелектрика від концентрації оксалатної кислоти в суспензії має максимум при $C_{O.K.} = 0,12$ моль/дм³ (рис. 1,б). Керамічний осад, сформований з розчину на основі оксалатної кислоти (0,13 моль/дм³) при напрузі $U=60$ В і тривалості процесу $\tau=60$ с є більш щільним (рис. 2,б), але меншої товщини $\delta=15$ мкм, в порівнянні з покриттям із лужного розчину і має високу адгезією до металевої підкладки.

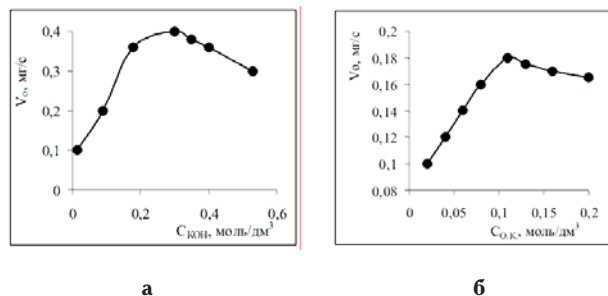


Рис. 1. Залежність швидкості формування осаду сегнетоелектриком від концентрації гідроксиду калію (а) та оксалатної кислоти (б) в суспензії за 1 хв

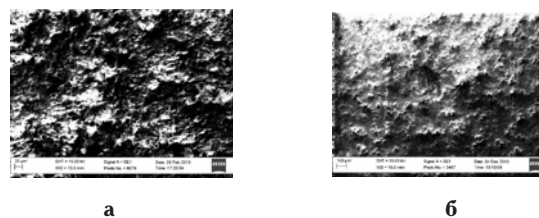


Рис. 2. Морфологія покриттів з сегнетокераміки нанесених із розчину концентрацією 0,3 моль/дм³ гідроксиду калію (а) і 0,13 моль/дм³ оксалатної кислоти (б)

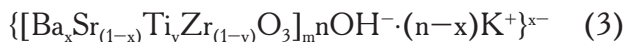
Таким чином було встановлено, що максимальна швидкість формування осаду з суспензійного електроліту на основі розчину гідроксиду калію (рис. 2,а) та оксалатної кислоти (рис. 2,б) відбувається при концентрації 0,2–0,4 і 0,12–0,14 моль/дм³ відповідно.

Наявність частинок барію стронцію титанату ($Ba_xSr_{(1-x)}Ti_yZr_{(1-y)}O_3$) в складі покриття було доведено за допомогою рентгенівського універсального спектрометра «Спрут».

Електрофоретичне формування осаду на позитивно зарядженому електроді (аноді) вказує на те, що утворена в суспензії міцела сегнетоелектрику характеризується негативним зарядом, що, ймовірно, обумовлено адсорбцією гідроксидних

(розчин гідрооксиду калію) або карбоксильних (розчин оксалатної кислоти) груп на поверхні дисперсної частинки кераміки.

Структуру отриманої міцели, ймовірно, можна надати брутто-формулою в розчинах гідроксиду калію (3) і оксалатної кислоти (4):



Електрофоретичне осадження неможливо без зв'язуючих речовин, які здатні надати дисперсним частинкам в об'ємі суспензійного електроліту необхідну седиментаційну стійкість і форетичну рухливість. До таких речовин відносять високомолекулярні органічні електроліти, наприклад натрієву сіль карбоксиметилцелюлози (Na-КМЦ) [9].

Залежності товщини осаду сегнетокераміки від концентрації Na-КМЦ в кислих і лужних суспензіях мають однаковий екстремальний характер при $C_{Na-KMЦ} 0,07-0,09$ моль/дм³ (рис. 3). Однак, у лужних розчинах товщина покриття в діапазоні концентрації зв'язуючої речовини 0,05–0,10 моль/дм³ на 60–70 мкм більша ніж у кислому. Тому, концентрація натрійкарбоксиметилцелюлози (рис. 3), яка призводить до формування щільної упаковки частинок в форетичному осаді і найбільшій стійкості суспензії, становить 0,07–0,09 моль/дм³.

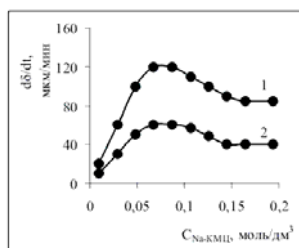


Рис. 3. Залежність швидкості формування осаду сегнетокераміки від концентрації натрійкарбоксиметилцелюлози в суспензії на основі 0,3 моль/дм³ КОН (1) та 0,13 моль/дм³ оксалатної кислоти (2)

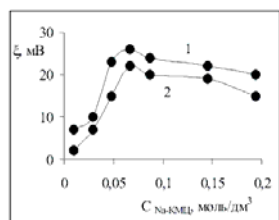


Рис. 4. Залежність дзета-потенціалу від концентрації натрійкарбоксиметилцелюлози в розчині на основі 0,3 моль/дм³ КОН (1) та 0,13 моль/дм³ оксалатної кислоти (2)

При підвищенні концентрації Na-КМЦ, внаслідок стиснення дифузної частини подвійного елек-

тричного шару і зменшення дзета-потенціалу (рис. 4), знижуються вихід осаду і седиментаційна стійкість суспензії, а також зростає газоутворення на аноді, що погіршує якість покриття.

Розрахунок дзета-потенціалу (ξ , мВ) здійснювали за формулою

$$\xi = \frac{h \cdot \eta \cdot d \cdot t}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot E} \quad (5)$$

де h – зсув межі золь-бічна рідина, см; η – в'язкість дисперсійного середовища Н·с/м²; d – відстань між електродами, м; t – час електролізу, с; ϵ – діелектрична проникність дисперсійного середовища; ϵ_0 – електрична стала; E – напруга В.

Залежність швидкості електрофоретичного переміщення часток від градієнта зовнішньої напруги, що визначається як відношення прикладеної напруги до відстані між електродами, має лінійний характер. При збільшенні напруги, а отже, і сили струму інтенсифікуються електрохімічні процеси, що супроводжують електрофорез, а також безпосередньо впливають на формування осадів. Зі збільшенням зовнішньої напруги (рис. 5) товщина сегнетокерамічного осаду зростає.

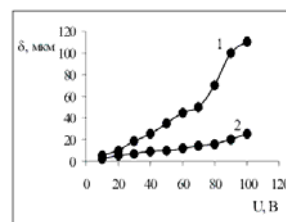


Рис. 5. Залежність товщини осаду сегнетоелектрику від напруги в суспензії на основі 0,3 моль/дм³ КОН (1), 0,13 моль/дм³ оксалатної кислоти (2) з додаванням 0,08 моль/дм³ Na-КМЦ

Лінійний характер залежності $d\delta/dU$ для суспензій на основі гідроксиду калію (крива 1 на рис. 5) зберігається лише до напруг 60–70 В, в той час як для суспензій на основі оксалатної кислоти (крива 2 на рис. 5) залежність носить лінійний характер у діапазоні напруг 10–100 В. Подальше збільшення напруги до 105–120 В призводить до появи в покриттях наскрізної поруватості у вигляді окремих кратерів діаметром до 1 мм, утворення яких, ймовірно обумовлено виділенням кисню. Встановлено, що значення напруги формування рівномірного по товщині покриття сегнетоелектрику не повинна перевищувати 60–70 В.

Якщо зміна градієнта напруги досягається за рахунок варіювання відстані між електродами при сталому значенні напруги, то збільшення відстані зменшує товщину осаду сегнетоелектрика, ймовірно через зростання електрофоретичного опору суспензії внаслідок збільшення довжини електричного ланцюга.

Закономірне падіння струму в процесі електрофоретичного осадження пов'язано, поряд з іншими причинами, екрануючою дією утвореного осаду, а також анодною концентраційною поляризацією в результаті протікання електрохімічних процесів на межі метал — струмопровідне покриття, так як форетичні осади характеризуються значним вмістом води (12–15%). Найбільш істотний вплив на вологовміст осадів надає природа іонів, що знаходяться в дифузійній частині подвійного електричного шару, а саме чим більший заряд протиіонів і менший радіус, тим вища їх здатність до гідратації.

Структурно-механічні характеристики осадів багато в чому залежать від режиму сушіння, що обумовлює швидкість видалення рідкої фази. Нерівномірність розподілу води і температури призводить до напруженого стану викликає появу локальних тріщин, а потім до повного руйнування осаду. Було встановлено, що швидкість руху теплоносія 2–3 м/с при температурі 25–30°C призводить до появи незначних локальних тріщин в покриттях, підвищення швидкості повітря понад 3 м/с і температури до 45–50°C викликає появу тріщин великих розмірів вже на початку сушіння. Поступове (рівномірне) видалення води з поверхні покриття і, як результат, утворення щільного, рівномірного осаду відбувається при швидкості повітря 1,0–1,8 м/с і температурі 40°C.

Висновки

Використання суспензійних розчинів на основі гідрооксиду калію та оксалатної кислоти концентрацією 0,3 та 0,13 моль/дм³ відповідно при напрузі 40–80 В дозволяє отримувати щільні, рівномірні за товщиною покриття діелектричним матеріалом. Синтезовані із кислого суспензійного розчину осади характеризуються меншою поруватістю, що, вірогідно, обумовлено меншим газоутворенням на аноді, в порівнянні з лужною суспензією. Обґрунтовано концентрацію полімерного зв'язуючого (Na-КМЦ) для приготування стабільного суспензійного розчину, що становить 0,07–0,09 моль/дм³ і параметри режиму сушіння при температурі 40°C для рівномірного видалення води з осаду без його руйнування.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Dielectric and magnetic losses of microwave electromagnetic radiation in granular structures with ferromagnetic nanoparticles* / Kazantseva N.E., Lutsev L.V., Tchmutin I.A., et al // *J. Phys.: Condensed Matter*. — 2003. — Vol.15. — №. 22. — P.115-118.
2. *Луцев Л. В.* Спиновые возбуждения в гранулированных структурах с ферромагнитными наночастицами // *ФТТ*. — 2002. — Т.1. — № 44. — С.58-61.
3. *Синтез і властивості композиційних структур на основі сегнетоелектричних та магнітних фаз* / С.О. Солопан, О.І. В'юнов, Л.Л. Коваленко, А.Г. Білоус // *Укр. хім. журн.* — 2006. — Т.72. — № 1. — С.28-31.
4. *Синтез та властивості композиційних структур на основі сегнетоелектричних та магнітних фаз* / С.О. Солопан, О.І. В'юнов, Л.Л. Коваленко, А.Г. Білоус // *Укр. хім. журн.* — 2006. — Т.72. — № 1. — С.28-31.
5. *Солопан С.О., В'юнов О.І., Білоус А.Г.* Синтез будова та електрофізичні властивості багатошарових композиційних структур на основі $Ba_{1-x}Y_xTiO_3$ та $(La,Sr)MnO_3$ // *Укр. хім. журн.* — 2009. — Т.73. — № 1. — С.19-22.
6. *Формування покриттів активними діелектриками на алюмінії та титані* / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Проскурін М.М. та ін. // *Вопр. химии и хим. технологии*. — 2011. — Т.2. — № 2. — С.167-169.
7. *Духин С.С., Дерягин Б.В.* Электрофорез. — М.: Химия, 1976. — 332 с.
8. *Дейнека Ю.Ф., Ульберг Э.Р.* Электрофоретические композиционные покрытия. — М.: Химия, 1989. — 240 с.
9. *Ефремова А.Н., Карташева О.А., Разумихина Н.С.* Адсорбция некоторых высокомолекулярных электролитов из водных растворов на порошке никеля // *Коллоид. журн.* — 1974. — Т.36. — № 3. — С.553-555.

Надійшла до редакції 5.12.2011