

## ЕЛЕКТРОФОРЕТИЧНЕ ОСАДЖЕННЯ СЕГНЕТОКЕРАМІКИ НА МЕТАЛЕВУ ПІДКЛАДКУ З ФЕРИТОВИМ ПОКРИТТЯМ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Встановлено режими електрофоретичного осадження покриття сегнетоелектриком ( $Ba_xSr_{(1-x)}Ti_yZr_{(1-y)}O_3$ ) на підкладку з феритовим підшаром. Визначено швидкість формування керамічних покриттів із лужних і кислих суспензійних електролітів. Встановлено умови рівномірного сушіння покриттів.

### Вступ

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

Здійснені дослідження [1–3] показали, що композиційні матеріали з такими властивостями можна синтезувати з використанням барію стронцію титанату ( $Ba_xSr_{(1-x)}Ti_yZr_{(1-y)}O_3$ ) та фериту ( $ZnFe_2O_4$ ). Дослідження зі створення «надлегких» багатоцільових композиційних матеріалів, до складу яких входять феромагнітні і сегнетокерамічні речовини [4,5] призвели до створення технологій формування сегнетоелектричних і феромагнітних покриттів, насамперед методів пресування та вакуумного напилення, але вони дозволяють отримувати лише перший шар покриття, а подальше напилення чи пресування наступних шарів призводить до деструкції попередніх. На наш погляд, серед можливих методів синтезу покриттів магнітними та діелектричними матеріалами доцільним може виявитись комбінування електрохімічних процесів [6]: мікродугового оксидування (МДО) та електрофоретичного осадження (ЕФО), але при його реалізації 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, що і зумовило мету досліджень.

### Методика експерименту

Електрофоретичне осадження виконували в спеціалізованій комірці із термостійкого скла з магнітною мішалкою. Позитивними електродами, на яких формували покриття сегнетоелектриком, були мідні і алюмінієві пластини розміром  $20 \times 20$  мм зі сформованим в МДО режимі покриттям фериту, катод — платиновий дріт (спіраль). Напругу і струм підтримували за допомогою джерела постійного струму Б5 — 44. Суспензійний електроліт готували на основі гідроксиду калію або щавлевої кислоти, як дисперсійне середовище використовували дистильовану воду, а дисперсний 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 випаровувалась 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, візуальний аналіз поверхні покриттів виконували оптичним мікроскопом МБС-9.

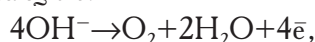
### Обговорення результатів

Класична схема ЕФО [7] включає в себе декілька стадій, 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.

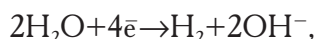
Відомо, що перенесення частинок в електричному полі можливе лише за наявності на їх по-

верхні електричного заряду, який утворюється внаслідок вибіркової адсорбції іонів, які 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, але при електрофоретичному осадженні перенесення електрики в суспензіях здійснюється не тільки іонами, що входять до складу подвійного електричного шару, а й, головним чином, іонами, що з'являються при дисоціації зарядоутворюючих електролітів.

Електрофоретичне осадження дисперсних частинок (1–10 мкм) титанату барію стронцію ( $Ba_x Sr_{(1-x)} Ti_y Zr_{(1-y)} O_3$ ) з дисперсійного середовища на основі лужних розчинів (гідроксиду калію) відбувається на аноді і супроводжується перебігом фарадєївських реакцій — виділення газоподібного кисню за реакцією:



та водню на катоді за рахунок розряду молекул води:



а іони лужного металу разом з гідроксид та гідроксоній-іоном приймають участь в перенесенні електричних зарядів.

Експериментально встановлено, що електрофоретичне покриття формується з високою швидкістю — до 50 мкм/хв, але для одержання покриттів більшої товщини (51–100 мкм) всі стадії, починаючи з просочення електролітом раніше отриманого осаду, здійснюють повторно. Така особливість процесу обумовлена руйнуванням шару покриття товщиною понад 50 мкм під час сушіння, тоді як при послідовному нанесенні окремих шарів руйнування не відбувається.

Підвищення концентрації лужної суспензії призводить до стиснення подвійного електричного шару, і, як наслідок, зниження дзета-потенціалу і погіршення седиментаційної стійкості та зниження форетичної рухливості [8], концентрацію робочих розчинів КОН обмежували 0,4 моль/дм<sup>3</sup>, оскільки в більш концентрованих розчинах швидкість формування осаду сегнетоелектрика прогнозовано знижується (рис. 1,а), а шар покриття максимально допустимої товщини (45–50 мкм) осаджуються в діапазоні концентрацій гідроксиду калію 0,2–0,4 моль/дм<sup>3</sup>.

Покриття сегнетоелектриком, отримане на аноді з розчину 0,5 моль/дм<sup>3</sup> КОН при напрузі U=60 В і тривалості процесу τ=60 с, є нерівномірним по товщині зі губчасто-пористою структурою поверхні, що можливо пояснюється виділен-

ням газоподібного кисню.

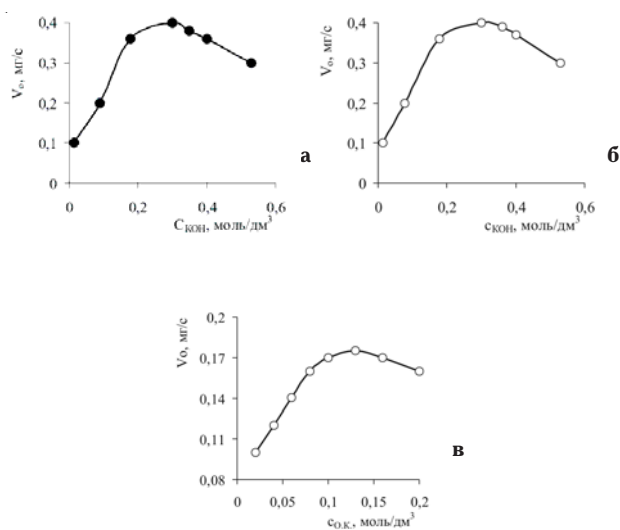


Рис. 1. Залежність швидкості формування осаду сегнетоелектриком від концентрації гідроксиду калію (а) та оксалатної кислоти (б) в суспензії

Залежність швидкості форетичного осадження сегнетоелектрика від концентрації оксалатної кислоти в суспензії має максимум при  $C_{ок.к.} = 0,12$  моль/дм<sup>3</sup> (рис. 1,б). Керамічний осад, сформований з розчину на основі оксалатної кислоти (0,13 моль/дм<sup>3</sup>) при напрузі U=60 В і тривалості процесу τ=60 с є більш щільним (рис. 2,б), але меншої товщини δ=15 мкм, в порівнянні з покриттям із лужного розчину і має високу адгезію до металеві підкладки.

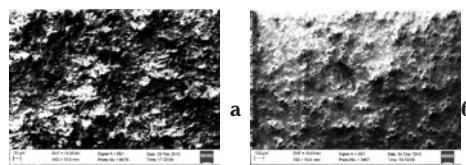


Рис. 2. Морфологія покриттів з сегнетокераміки нанесених із лужного (а) та кислого (б) розчинів

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 в інтервалі концентрацій 0,2–0,4 і 0,12–0,14 моль/дм<sup>3</sup> відповідно.

Наявність частинок барію стронцію титанату ( $Ba_x Sr_{(1-x)} Ti_y Zr_{(1-y)} O_3$ ) 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 сегнетоелектрика має негативний заряд, що, ймовірно, обумовлено адсорбцією гідроксидних (розчин гідроксиду калію) або карбоксильних (розчин оксалатної кислоти) груп на поверхні дисперсної частинки кера-

міки.

Структуру отриманої міцели в розчинах гідроксиду калію і оксалатної кислоти можна надати брутто-формулою відповідно:



Для електрофоретичного осадження дисперсного матеріалу необхідна наявність зв'язуючої речовини у складі електроліту, яка здатна надати дисперсним частинкам в об'ємі суспензійного електроліту потрібну седиментаційну стійкість та форетичну рухливість. До таких речовин відносять високомолекулярні органічні електроліти, зокрема натрієву сіль карбоксиметилцелюлози (Na-КМЦ) [9]. Залежності швидкості формування осаду сегнетокераміки від концентрації Na-КМЦ в кислих і лужних суспензіях мають однаковий екстремальний характер при  $C_{\text{Na-КМЦ}}$  0,07–0,09 моль/дм<sup>3</sup> (рис. 3). При цьому у лужних розчинах товщина покриття в діапазоні концентрації зв'язуючої речовини 0,05–0,10 моль/дм<sup>3</sup> на 60–70 мкм більша, ніж у кислому. Концентрацію натрійкарбоксиметилцелюлози (рис. 3), яка сприяє формуванню щільної упаковки частинок в форетичному осаді і найбільшій стійкості суспензії, обмежено інтервалом 0,07–0,09 моль/дм<sup>3</sup>.

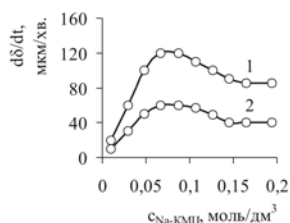


Рис. 3. Залежність швидкості формування осаду сегнетокераміки від концентрації натрійкарбоксиметилцелюлози із лужної (1) та кислоти (2) суспензії

При подальшому підвищенні концентрації Na-КМЦ знижуються вихід осаду і седиментаційна стійкість суспензії, в наслідок цього, зростає газоутворення на аноді, що погіршує якість покриття. Імовірно пояснити таку поведінку можна стисненням дифузної частини подвійного електричного шару і зменшення дзета-потенціалу (рис. 4), який розраховували за формулою згідно з [10]:

$$\xi = \frac{h \cdot \eta \cdot d \cdot t}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot E}$$

де  $h$  — зсув межі рідини, см;  $\eta$  — в'язкість дисперсійного середовища Н·с/м<sup>2</sup>;  $d$  — відстань між електродами, м;  $t$  — час електролізу, с;  $\epsilon$  — діелек-

трична проникність дисперсійного середовища;  $\epsilon_0$  — електрична стала;  $E$  — напруга В.

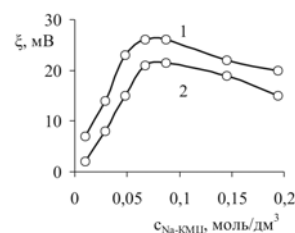


Рис. 4. Залежність дзета-потенціалу від концентрації натрійкарбоксиметилцелюлози в розчині на основі КОН (1) та оксалатної кислоти (2) з додаванням 40 г/дм<sup>3</sup> сегнетоелектрика

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, товщина сегнетокерамічного осаду зростає (рис. 5).

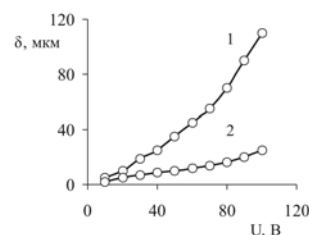


Рис. 5. Залежність товщини осаду сегнетоелектрика від напруги із лужного (1) та кислото (2) розчинів з додаванням 0,08 моль/дм<sup>3</sup> Na-КМЦ

Лінійний характер залежності  $d\delta/dU$  для суспензій на основі гідроксиду калію (рис. 5 крива 1) зберігається лише до напруг 60–70 В, в той час як для суспензій на основі оксалатної кислоти (рис. 5 крива 2) 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, імовірно, обумовлено виділенням кисню. Тому можна вважати, що значення напруги формування рівномірного по товщині покриття сегнетоелектрика знаходиться в інтервалі 60–70 В.

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

В процесі електрофоретичного осадження спостерігається падіння струму, що пов'язано, поряд з іншими причинами, з екрануючою дією утвореного осаду, а також анодною концентраційною

поляризацією в результаті перебігу електрохімічних процесів на межі метал — струмопровідне покриття, так як форетичні осади містять значну кількість води (12–15%). Найбільш суттєво на вологовміст осадів впливає природа іонів, що знаходяться в дифузійній частині подвійного електричного шару, а саме — чим більше заряд протіонів і менше їх радіус, тим вища 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 появи напруженого стану, і як наслідок появи локальних тріщин, а згодом і 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 1–1,8 м/с і температурі 40°C.

#### Висновки

Застосування суспензії на основі гідроксиду калію та оксалатної кислоти концентрацією 0,3 та 0,13 моль/дм<sup>3</sup> відповідно при напрузі 40–80 В дозволяє отримувати щільні, рівномірні за товщиною покриття діелектричним матеріалом. Синтезовані із кислого 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/дм<sup>3</sup> 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. at all // *J. Phys.: Condensed Matter*. — 2003. — Vol.15. — №. 22. — P.115-118.
2. Луцев Л.В. Спиновые возбуждения в гранулированных структурах с ферромагнитными наночастицами // *Физика твердого тела*. — 2002. — Т.1. — № 44. — С.58-61.
3. Синтез і властивості композиційних структур на основі сегнетоелектричних та магнітних фаз / Солопан С.О., В'юнов О.І., Коваленко Л.Л. та ін. // *Укр. хим. журн.* — 2006. — Т.72. — № 1. — С.28-31.
4. Дурилин Д.А., Овчар О.В., Белоус А.Г. Композиционные диэлектрические материалы на основе титанатов магния // *Укр. хим. журн.* — 2006 — Т.72. — № 1. — С.34–36.
5. Солопан С.О., В'юнов О.І., Білоус А.Г. Синтез, будова та електрофізичні властивості багатошарових композиційних структур на основі Ba<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> та (La,Sr)MnO<sub>3</sub> // *Укр. хим. 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. — № 2. — С.167-169.
7. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. — М.: Химия, 1976. — 332 с.
8. Дейнека Ю.Ф., Ульберг З.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.
10. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Учеб. для вузов. — Л.: Химия, 1984. — 368 с.

Надійшла до редакції 1.03.2012