

*Оптимізація технологічного процесу
формування діелектричних
склокристалічних покриттів системи
 $PbO - ZnO - B_2O_3$ на сталі 40X13*

З. А. Дурягіна, доктор технічних наук, професор

Т. М. Ковбасюк

С. А. Беспалов*, кандидат технічних наук

Національний університет «Львівська політехніка», Львів

*Президія НАН України, Київ

На сталі 40X13 синтезовано покриття різного хімічного складу на основі склокристалічного матеріалу системи $PbO - ZnO - B_2O_3$. Оцінено характеристики адгезійної міцності та параметрів мікроструктури покриттів. Оптимізовано технологічні режими їх нанесення, що забезпечуватиме потрібний рівень експлуатаційних властивостей.

Однією із найважливіших характеристик, що визначає якість покриттів є міцність їх зчеплення з підкладкою. Для визначення адгезійної міцності застосовують випробування на згин, розтяг, нанесення сітки подряпин тощо. Однак такі підходи не дають можливості кількісно оцінити адгезійну міцність. З цією метою використовують метод прямого відриву або зсуву покриття відносно підкладки, коли до поверхні покриття приклеюють або припаюють металеві стрижні, до яких прикладають напруження розтягування. Недоліком цього методу є можливість проникнення матеріалу припою на границю розділу системи «покриття – підкладка» і як наслідок внесення похибки до значень адгезійної міцності. Існує також метод склерометрії, який адекватно працює для оцінки адгезійної міцності покриттів з товщиною не більше ніж 100 мкм [1].

В роботі визначено кількісні характеристики адгезійної міцності склокристалічних покриттів системи $PbO - ZnO - B_2O_3$ на підкладках із сталі 40X13 методами прямого відриву та тангенціального зсуву. Крім того досліджено мікрогеометрію будови поверхні синтезованих покриттів. Одержані результати будуть покладені в основу розроблення методології нанесення резистивних доріжок на поверхню склокристалічних діелектричних покриттів.

Для нанесення покриттів на основі склокристалічної системи $PbO - ZnO - B_2O_3$ використовували суміш порошків, склад яких наведено в табл. 1. Одержану суміш засипали в алундовий тигель та розплавляли за температури 1180 °С. Після витримки при цій температурі протягом 60 хв

Таблиця 1

Хімічний склад порошків для синтезу покриттів

Маркування	Хімічний склад, % мас.					
	PbO	ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO
СЦ 100-1	75,5	12	8,4	2,1	2,0	–
СЦ 90-1	75,3	11,6	8,5	2,1	0,8	1,7
СЦ 88	75,1	11,2	9,4	1,9	–	1,9
СЦ 90	75,3	11,6	8,5	2,1	–	–

розплав швидко охолоджували для формування аморфної структури та запобігання кристалізації. Висушений гранулят подрібнювали та просіювали для отримання фракцій порошку з розміром гранул не більше ніж 56 мкм.

Для виготовлення діелектричної пасти, до суміші порошків додавали 25 – 35 % бутилацетату та 2 – 3 % нітроцелюлозного лаку. Суспензію перемішували впродовж 2 – 3 год у вертикальному млині до утворення відповідних зв'язків між частинками порошку. Отриману суміш наносили на попередньо підготовлену поверхню зразків із сталі 40X13 та висушували за температури 70 °С. Для усіх випадків проводили стандартну термічну обробку з двоступеневим відпалом за температур 380 та 440 °С та витримкою за цих температур протягом 45 хв. Термічна обробка нанесених покриттів проводилась без захисної атмосфери для активізації процесів утворення оксидів [2]. Будову поверхні отриманих діелектричних покриттів досліджували на растровому електронному мікроскопі РЕМ 106 И.

Для дослідження кількісних показників адгезійної міцності використовували метод прямого відриву (рис. 1 а) та метод зсуву (рис. 1 б) відносно підкладки. Для цього було виготовлено спеціальні зразки підкладок, які склеювали шаром ситалоцементу марки СЦ 90-1. Синтез ізоляційного шару здійснювали за двома режимами термічної обробки: двоступеневий відпал за температур 380 та 480 °С з витримкою за цих температур протягом 45 хв (ТО 1); двоступеневий відпал за температур 400 та 440 °С з витримкою за цих температур протягом 45 хв (ТО 2).

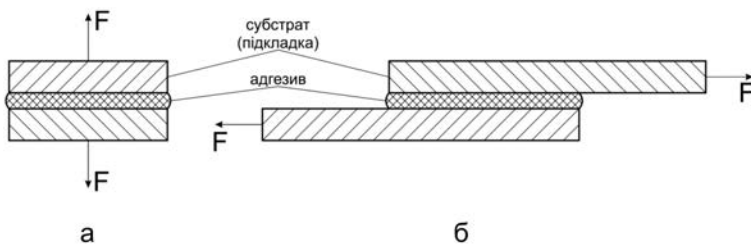


Рис.1. Схематичне зображення методу прямого відриву: а – сила, спрямована перпендикулярно до площі контакту, б – сила спрямована тангенціалью до площі контакту

При дослідженні топографії поверхні чотирьох різновидів покриттів в структурі виявлено присутність дендритної складової (рис. 2 а – г). Це

позитивна ознака, оскільки саме кристалічна складова мікроструктури покриття системи $PbO - ZnO - B_2O_3$ буде відповідати за належні функціональні властивості ізоляційного шару. Слід зазначити, що присутність аморфної фази у кількості більше ніж 10 % значно зменшуватиме мікромеханічні та теплофізичні характеристики покриття при одночасному підвищенні діелектричної міцності [3 – 5].

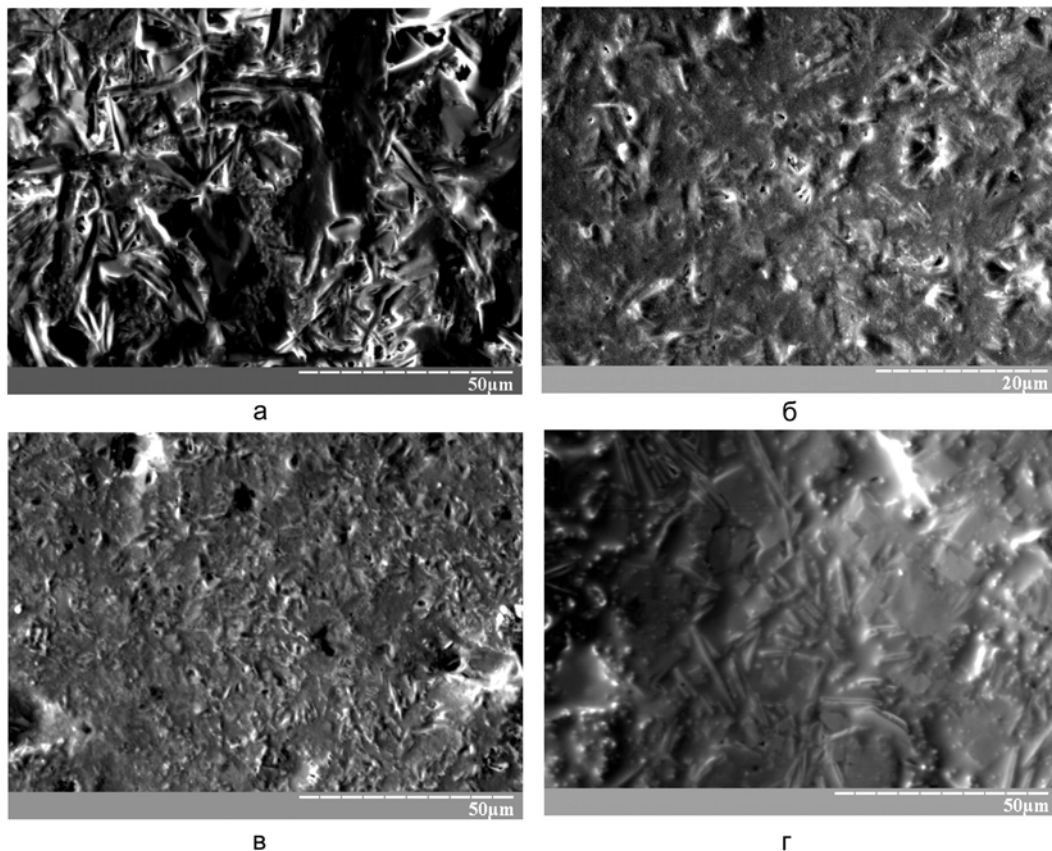


Рис. 2. Будова поверхні діелектричних покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок: а – СЦ 100–1, б – СЦ 90–1, в – СЦ 88, г – СЦ 90

Оскільки формування діелектричних покриттів здійснювалось методом товстих плівок (товщина плівок 120 – 150 мкм), то визначення адгезії покриття до підкладки методом склерометрії має значні похибки. Тому в нашому випадку застосовувались методи прямого відриву [1]. В першому випадку випробування здійснювалися за умов, коли прикладене розривне зусилля було перпендикулярним до площі контакту, а в другому випадку зусилля спрямовувалось тангенціально до площі контакту (рис. 1).

Для реалізації першого методу підкладки із сталі 40Х13 виготовляли у вигляді циліндричних зразків (рис. 3 а). Для реалізації другого методу – підкладки мали форму стрічок (рис. 3 б).

Випробування на розрив проводили на універсальній машині UITSTM 010. Результати випробувань наведено в таблиці 2.

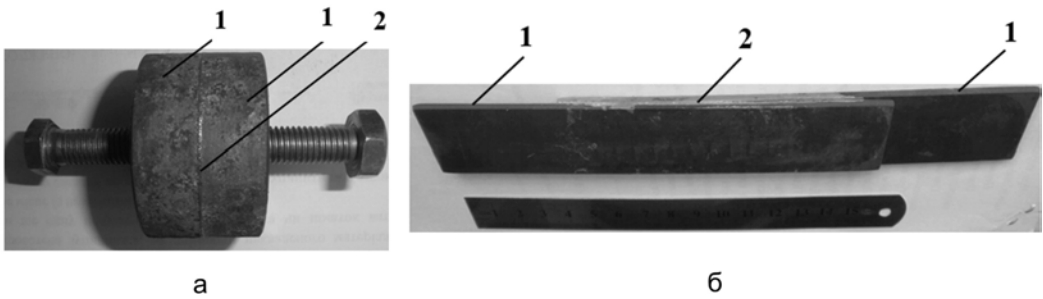


Рис. 3. Загальний вигляд зразків для визначення нормальної (а) та тангенціальної (б) сил адгезії: 1 – підкладка; 2 – адгезив.

Таблиця 2

Результати випробувань на розрив

Найменування величини	Номер зразка	Режим ТО 1		Режим ТО 2	
		Циліндричні зразки	Прямолінійні зразки	Циліндричні зразки	Прямолінійні зразки
Площа поверхні спаю $S, \text{ м} \times 10^{-6}$	1	1779	3016	1779	2813
	2	1779	3060	1779	2820
	3	1779	3103	1779	—
Сила розриву $F, \text{ Н}$	1	870	330	4770	2170
	2	—	420	4560	2060
	3	—	550	5880	—
$\sigma = F/S, \text{ Па} \times 10^3$	1	489	109,4	2681	771,4
	2	—	137,3	2563	730,5
	3	—	177,2	3305	—

За одержаними результатами можна визначити коефіцієнт відношення нормальної $F_{\text{відр}}^n$ сили адгезії до тангенціальної $F_{\text{відр}}^m$ за формулою [2]:

$$k = \frac{F_{\text{відр}}^n}{F_{\text{відр}}^m} \quad (1)$$

За значеннями цього коефіцієнту можна опосередковано встановити адгезійну міцність нанесеного покриття та оптимізувати режими їх нанесення. Зокрема, для зразків, виготовлених за режимом ТО 1 значення коефіцієнту k змінюється від 2,8 до 4,5, тоді як за режимом ТО 2 – в межах від 3,3 до 4,5. Отже, кристалізаційний відпал покриттів за температур, вищих від 440 °С призводить до проявів дендритної ліквідації і

як наслідок утворення неоднорідних структур. Це свідчить, що відпал за режимом ТО 2 показує значно кращі результати, порівняно з режимом ТО 1. Не бажано також проводити відпал за температур вищих 500 °С, оскільки за рахунок перегрівання скломатеріалу системи PbO – ZnO – B₂O₃ відбувається розтріскування покриттів.

Слід зазначити, що за обох режимів термічної обробки відбувається кристалізація внаслідок чого температура розтікання ситалу зростає від 380 до 520 °С, тому експлуатаційна надійність такого покриття збільшується до 400 – 480 °С.

Таким чином, оптимізація технологічного режиму формування склокристалічних покриттів передбачає моніторинг стабільності одержаної мікроструктури (співвідношення між кристалічною та аморфною складовими) та оцінка адгезійної міцності покриття до підкладки. За таких умов ми отримуємо якісні діелектричні покриття, з високими електрофізичними властивостями [6]. Крім того показано, що склокристалічна система PbO – ZnO – B₂O₃ за складом, технологічністю та економічністю відповідає усім вимогам для синтезування діелектричних покриттів для плоских нагрівних елементів та інших виробів приладобудування та радіоелектронної техніки.

Література

1. Лунев В.М., Немашкало О.В. Адгезионные характеристики покрытий и методы их измерения // ФИП. – 2010. – 8. – № 1. – С. 64 – 71.
2. Дурягіна З.А., Ковбасюк Т.М., Беспалов С.А. Аналіз конкурентоспроможних методів підвищення експлуатаційних властивостей функціональних шарів плоских нагрівальних елементів // Успехи физики металлов. – 2016. – 17. – № 1. – С. 29 – 51.
3. Ermolaeva A.I. Glass Formation and Properties of Glasses in the PbO – ZnO – B₂O₃ System // Glass Physics and Chemistry. – 2001. – 27. – № 4. – P. 306 – 314.
4. Honkamo J., Hannu J., Jantunen H. Microstructural and electrical properties of multicomponent varistor ceramics with PbO – ZnO – B₂O₃ glass addition // Electroceram. – 2007. – № 18. – P. 175 – 181.
5. Morena R. Phosphate glasses as alternatives to Pb-based sealing frits // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2000. – № 263/264. – P. 382 – 387.
6. Duriagina Z., Kovbasyuk T., Zagula-Yavorska M. Comparative estimation of the structure and electrical properties of functional layers based on PbO – ZnO – B₂O₃ glass-ceramic sealant // Порошковая металлургия. – 2016. – № 9/10. – С. 1 – 5.

References

1. Lunev V.M., Nemashkalo O.V., Adgezionnye harakteristiki pokrytij i metody ih izmerenija // FIP. – 2010. – Vol.8. – №1. – С. 64 – 71.
2. Duriagina Z.A., Kovbasyuk T.M., Bepalov S.A., The analysis of competitive methods of improvement of operational properties of functional layers of flat heating elements // Uspehi Fiziki Metallov. – 2016. – Vol.17. – № 1. – С. 29 – 51.

3. Ermolaeva A.I. Glass Formation and Properties of Glasses in the PbO – ZnO – B₂O₃ System // Glass Physics and Chemistry. – 2001. – Vol. 27. – № 4. – P. 306 – 314.
4. Honkamo J., Hannu J., Jantunen H., Moilanen M., Miellecarek W. Microstructural and electrical properties of multicomponent varistor ceramics with PbO-ZnO-B₂O₃ glass addition // J. Electroceram. – 2007. – № 18. – P. 175 – 181.
5. Morena R. Phosphate glasses as alternatives to Pb-based sealing frits // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2000. – № 263&264. – P. 382 – 387.
6. Duriagina Z., Kovbasyuk T., Zagula-Yavorska M., Bepalov S., Drajewicz M., Dychtoc K., Kindrachuk M. Comparative estimation of the structure and electrical properties of functional layers based on PbO – ZnO – B₂O₃ glass-ceramic sealant // Poroshkovaya metallurhiya. – 2016. – № 9/10. – С.1 – 5.

Одержано 14.09.16

З. А. Дурягина, Т. М. Ковбасюк, С. А. Беспалов

Оптимизация технологического процесса формирования диэлектрических стеклокристаллических покрытий системы PbO – ZnO – B₂O₃ на стали 40X13

Резюме

На стали 40X13 синтезированы покрытия различного химического состава на основе стеклокристаллического материала системы PbO – ZnO – B₂O₃. Оценены характеристики адгезионной прочности и параметров микроструктуры покрытий. Оптимизированы технологические режимы их нанесения, которые будут обеспечивать необходимый уровень эксплуатационных свойств.

Z. A. Duriagina, T. M. Kovbasyuk, S. A. Bepalov

Optimization of the formation process of PbO – ZnO – B₂O₃ glass-ceramic dielectric coating son 40H13 steel

Summary

The coatings of different chemical compositions which based on PbO – ZnO – B₂O₃ glass-ceramic system were synthesized on 40H13 steel substrate. The specifications of the adhesive strength and coatings microstructure parameters were estimated. The technological modes of coatings application which will provide the required level of performance properties were optimized.