

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РЕЗИСТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ (ОБЗОР)

Ю. С. БОРИСОВ, С. Г. ВОЙНАРОВИЧ, А. Н. КИСЛИЦА, С. Н. КАЛЮЖНЫЙ, Е. К. КУЗЬМИЧ-ЯНЧУК
ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины. 03150, г. Киев, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

В обзоре рассмотрен опыт использования газотермических методов напыления при изготовлении резистивных покрытий, а также применения соответствующих материалов, содержащих различные сплавы и оксиды. Приведены положительные результаты получения методом плазменного напыления резисторов, обеспечивающих ресурс работы более 10 тыс. ч при температуре 150 °С. Рассмотрены примеры практического нанесения методами газотермического напыления резистивно нагревательных элементов непосредственно на рабочих поверхностях деталей, требующих подогрева до 400...500 °С. Показано эффективное применение газотермического напыления резистивных покрытий на изделиях электронной промышленности, специфика которых связана с обеспечением нагрева локальных участков с минимальным термическим влиянием на подложку. Отмечены преимущества и перспективы разработок технологии газотермического напыления при получении резистивных покрытий в различных областях техники (электротехнике, электронике, приборостроении и др.). Библиогр. 17, рис. 6.

Ключевые слова: резистивные покрытия, газотермическое напыление, резистор, резистивно нагревательный элемент, электроника, электротехника

Перечень покрытий, которые могут быть нанесены с использованием методов газотермического напыления (ГТН), обусловлен возможностью нагрева напыляемых материалов до стадии плавления или высокой пластичности. К настоящему времени накоплен опыт получения методами ГТН покрытий из материалов с различными физико-химическими, физико-механическими, теплофизическими, электрофизическими, оптическими и другими свойствами. Благодаря этому имеется широкая область функционального назначения газотермических покрытий. Они могут быть износостойкими, коррозионностойкими, теплозащитными, в том числе иметь различные электрофизические свойства. Развитие работ в этом направлении позволило применить эти покрытия в области электротехники, электроники, радиотехники и приборостроения [1, 2]. Дальнейшее развитие работ в этой области техники является перспективным [3, 4].

Одним из основных направлений разработок в области функциональных газотермических покрытий со специальными электрофизическими характеристиками является создание покрытий с резистивными свойствами. К данным покрытиям предъявляются соответствующие требования:

- высокое удельное сопротивление;
- малый температурный коэффициент термического расширения;
- способность длительно работать при повышенных температурах с сохранением свойств;
- стабильный фазовый состав;

- минимальная пористость;
- равномерность покрытия по толщине;
- высокая прочность сцепления с основой.

При рассмотрении опыта разработок, связанных с формированием газотермических покрытий с резистивными свойствами, выделяется группа работ, связанных с применением в качестве материала для напыления сплава X20H80, известного своими резистивными свойствами, с целью определения степени удовлетворения указанным выше требованиям этих материалов в состоянии напыленного покрытия.

Первые работы в этом направлении были выполнены в 1976 г. в Дрексельском университете (США) с измерением влияния размера напыляемых частиц на удельное сопротивление плазменно напыленных покрытий из порошка NiCr [5].

Сотрудниками State University of New York at Stony Brook (США) были проведены работы по изготовлению резистивно нагревательных элементов (РНЭ) для кухонных электроплит, показана возможность нагрева до 600 °С за 1 мин и стабильность удельного сопротивления РНЭ из NiCr (80/20) до 900 °С [6].

Результаты исследования процесса получения и свойств РНЭ в виде лент, где нанесение слоя Ni20Cr проводили методами атмосферного плазменного (APS), вакуумного плазменного (VPS), высокоскоростного газоплазменного напыления (HVOF), были представлены Массачусетским технологическим институтом (США) [7]. На основу

ленты наносился электроизоляционный керамический слой, а затем резистивное покрытие толщиной 75...300 мкм. Было показано преимущество методов VPS и HVOF в связи с более плотной, равномерной по толщине и чистоте микроструктурой покрытия.

Детальное исследование свойств резисторов, полученных методами плазменного и высокоскоростного газопламенного напыления с использованием порошков Ni и Ni20Cr, было выполнено в Modena University (Италия) [8]. Установлено влияние циклического нагрева и охлаждения на стабильность характеристик этих резисторов.

Обширный комплекс исследований по применению композиционных газотермических покрытий в качестве функциональных при изготовлении пленочных нагревателей был выполнен в Штутгартском университете (Германия) [9]. Нанесение покрытий из порошков и проволок NiCr, Fe13Cr, FeCrAl проводили методами APS, HVOF и электродугового напыления. Проведено исследование связи электрических свойств и долговечности работы нагревателей со структурой и свойствами напыленных слоев.

Разработка технологии ГТН при изготовлении резистивных датчиков контроля температуры лопаток газовых турбин проведена Siemens Power Generation (Германия) и MesoScribe Technologies (США) [10, 11]. Сенсорные NiCr датчики, размещенные непосредственно на рабочих поверхностях лопаток, обеспечивают постоянный температурный контроль их состояния (рис. 1).

Нанесение газотермическими методами нагревателя непосредственно на рабочую поверхность обеспечивает существенное повышение

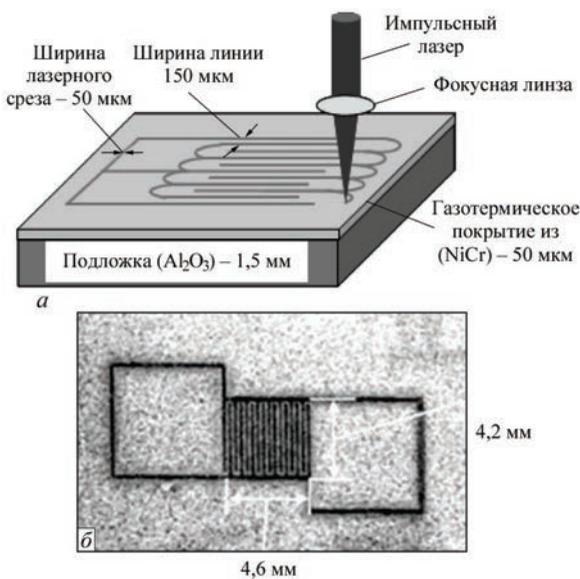


Рис. 1. Схема получения датчиков высокой четкости с использованием газотермического покрытие из NiCr с последующим оплавлением САД-лазером (а) и пример датчика микронагревательного элемента (б)

эффективности теплопередачи до 96 %. Институтом проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины в свое время были разработаны такие РНЭ, нанесенные методом ГТН [12]. Композиционные РНЭ состояли из электроизоляционного покрытия на основе оксида алюминия или же алюмомагнезиальной шпинели толщиной 300...600 мкм в зависимости от условий эксплуатации и резистивно-нагревательного слоя на основе порошков нихрома, никеля и их сплавов толщиной 100...200 мкм. РНЭ возможно эксплуатировать до температур нагрева 400...500 °С. Приведен пример вентиля Ду-100, устанавливаемый на линию транспортировки серы с рабочей температурой 180 °С (рис. 2).

Такие РНЭ, напыленные на поверхности вентиля, задвижек, обеспечивают стабильные, высокие эксплуатационные характеристики при наружной установке и работе в неблагоприятных условиях. Применение резистивного материала NiO/Fe₃O₄ с хорошей стабильностью электрических свойств при повышенных температурах позволяет изготавливать резисторы методом плазменного напыления для целого ряда изделий электронной промышленности [13]. Результаты продолжительности стабильной работы резисторов, полученных методом плазменного напыления из смеси (NiO/Fe₃O₄ 55/45), в течение 10 тыс. ч, проведенных на воздухе при 150 °С, для резисторов с величиной сопротивления 340 Ом показаны в виде гистограммы (рис. 3). Из рисунка видно, что изменение сопротивления всегда меньше 10 %, а среднее отклонение для большинства резисторов равно 5 %, что соответствует техниче-

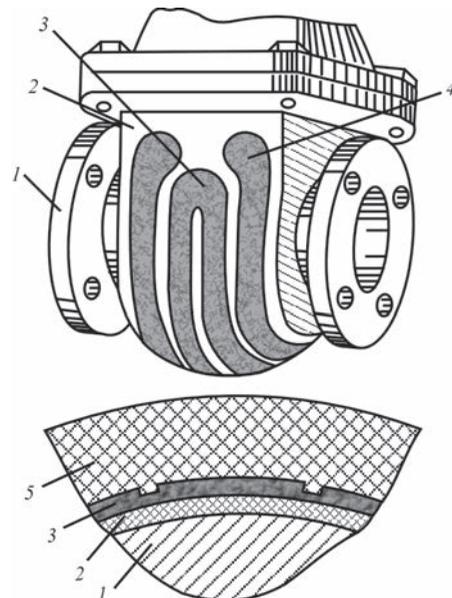


Рис. 2. Корпус задвижки с напыленным нагревательным элементом [12]: 1 — корпус; 2 — электроизоляционный слой; 3 — резистивная дорожка; 4 — подводящий электрический контакт; 5 — дополнительный внешний электроизоляционный слой

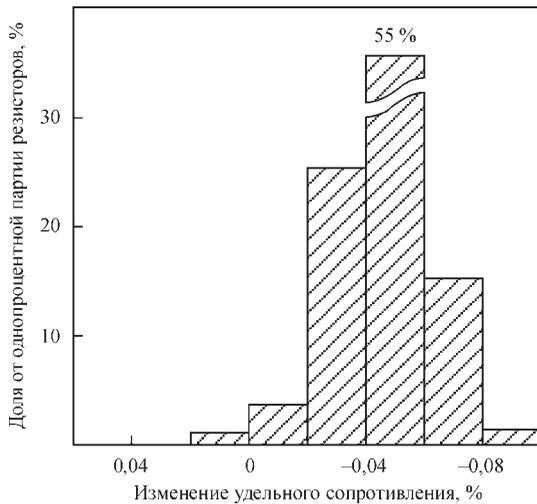


Рис. 3. Изменение удельного сопротивления партии резисторов после 10 тыс. ч эксплуатации при 150 °С на воздухе

ским условиям — 2 % на 1000 ч работы. Изменение состава порошка и толщины пленки позволяет выдерживать величину термического коэффициента расширения в пределах $200 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}/^\circ\text{C}$, что соответствует значению для резисторов, полученных трафаретной печатью.

Преимущество ГТН при нанесении резистивных покрытий состоит в высокой механической прочности покрытий, полученных плазменным напылением, а также возможности уменьшить производственные расходы за счет использования недорогих подложек и материалов покрытия, в изготовлении резистивных пленок для интегральных схем, сопротивление которых может варьироваться от десятых долей Ома, до нескольких МОм. Другие преимущества ГТН перед методом трафаретной печати с нанесением пасты, где операция вжигания ведет к повышению трудоемкости и ограничивает выбор основ с требованием использования недешевой тугоплавкой керамики, позволяют плазменному напылению как методу изготовления толстопленочных покрытий для микроэлектроники значительно расширять практическое использование электронных регуляторов напряжения. В частности, использование резистивных покрытий в автомобилестроении требует учета условий эксплуатации: температурный диапазон окружающей среды от -40 до 110 °С с рез-

кими колебаниями температуры; изменении влажности; вибрационные усилия до 30 г; стойкость к целому ряду загрязняющих материалов, включая бензин, дизельное топливо, моющие средства, антифризы, пыль, соль; абразивное воздействие песка; грибковые образования. В связи с этим применение плазменного напыления при изготовлении микросхем значительно позволяет увеличить надежность их эксплуатации в условиях вибрации, колебаний температуры и влажности, что позволит использовать их в автомобилестроении (создание электронных регуляторов скорости, управления стеклоочистителем переднего стекла, систем впрыска топлива и зажигания).

В Институте керамических технологий и систем Фраунгофера (Германия) получены РНЭ из TiO_2 , наносимого методами HVOF и APS с толщиной резистивного покрытия от 100 до 200 мкм в виде плоского и трубчатого нагревателя с температурой нагрева 300 °С (рис. 4). [14]. Электроизоляционные свойства были получены за счет нанесенного слоя шпинели толщиной до 300 мкм.

По результатам работы были сделаны выводы о дальнейшем развитии исследования с нанесением покрытий с резистивными свойствами из смеси 20 % Cr_2O_3 – TiO_2 для повышения рабочей температуры нагрева свыше 300 °С.

В ИЭС им. Е. О. Патона были получены образцы РНЭ из многослойных покрытий, которые были нанесены на стальную основу методом микроплазменного напыления (рис. 5) [15].

Для формирования узких резистивных дорожек использовали порошок TiO_2 с размером частиц 15...40 мкм. Для электроизоляции резистивных дорожек от стальной основы на последнюю был предварительно нанесен подслой из порошка Al_2O_3 с размером частиц ~ 40 мкм. Проведенные испытания резистивных нагревательных элементов показали их работоспособность до температуры 230 °С, при удельной мощности 75 В (рис. 6).

Государственным научно-производственным объединением порошковой металлургии (ГНПО ПМ) (Республика Беларусь) методом плазменного напыления были изготовлены РНЭ с использованием покрытий из хромита лантана (LaCrO_3) [16].

Данный материал позволяет повысить рабочую температуру РНЭ до 1800 °С. РНЭ из LaCrO_3 комплектовали электропечи для испытания и обработки керамических изделий из тугоплавких металлов, что позволило не только достичь более высоких температур нагрева, но и заменить РНЭ из карби-

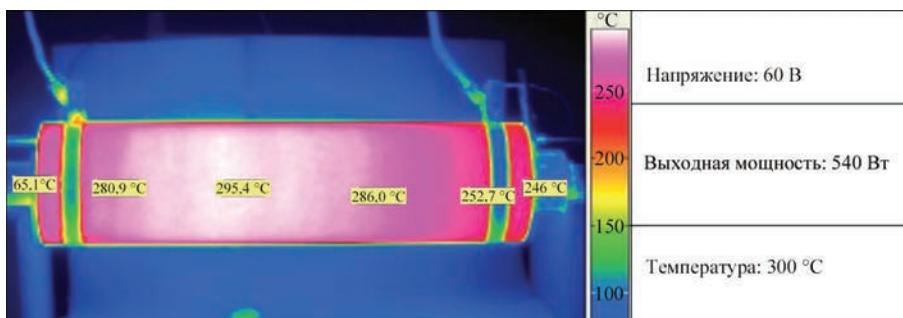


Рис. 4. Тепловое распределение температуры нагретого трубчатого РНЭ [14]

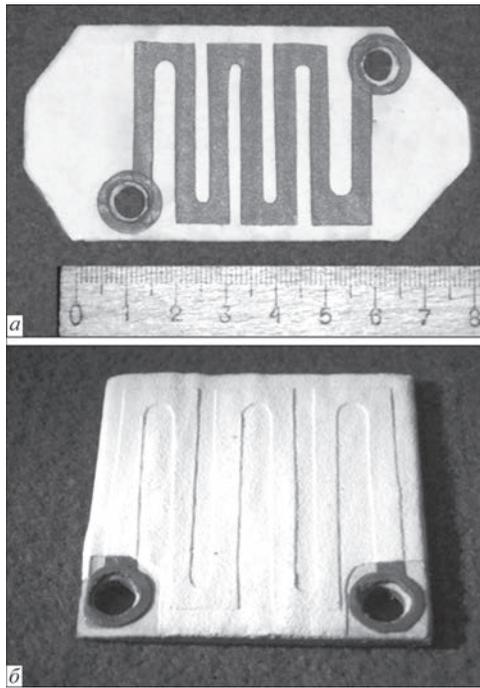


Рис. 5. Резистивный нагревательный элемент: а, б — соответственно, двухслойное и трехслойное покрытие из Al_2O_3 и TiO_2

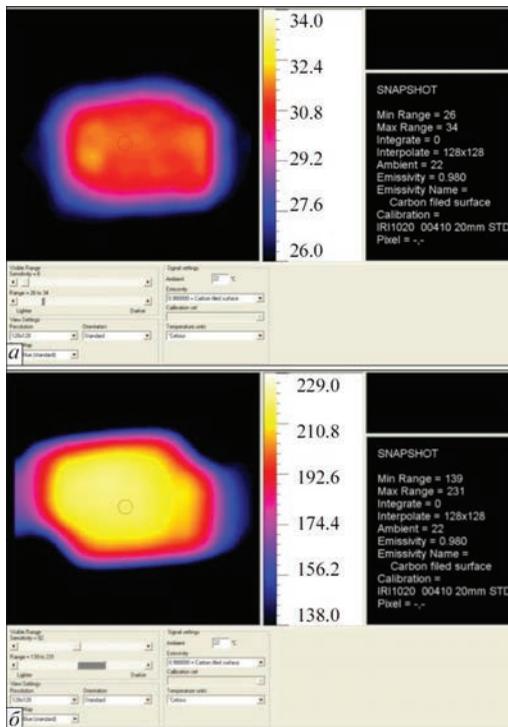


Рис. 6. Распределение тепла по резистивным дорожкам из TiO_2 в зависимости от времени (а — начальная температура нагрева; б — конечная)

да кремния с многократным продлением срока их службы в электронагревателях с температурой нагрева до $1450\text{ }^\circ\text{C}$ [17].

Выводы

1. Для газотермического нанесения резистивных покрытий использованы методы атмосферного (APS) и вакуумного (VPS) плазменного, высокоскорост-

ного газопламенного напыления (HVOF). Лучшие результаты по качеству и долговечности таких резистивных покрытий получены в случае применения VPS и HVOF вследствие формирования более плотной и чистой микроструктуры напыленных слоев.

2. В качестве материалов для напыления резистивных покрытий применены порошки сплавов NiCr, NiAl, FeCr, FeCrAl. Наиболее распространенным является получение резистивного покрытия из сплава X20H80. Перечень использованных керамических материалов включает Al_2O_3 , MgAl_2O_3 — для нанесения электроизоляционных покрытий, TiO_2 , LaCrO_3 , MoSi_2 , SiC — для изготовления нагревателей, $\text{NiO/Fe}_3\text{O}_4$, шпинель Mn-Co-Ni-O — для элементов микросхем.

3. Практическое назначение газотермического напыления резистивных покрытий состоит в изготовлении нагревателей и компонентов микросхем (резистор, термистор, позистор), а также сенсоров и датчиков различного функционального назначения.

4. Примерами опробованного практического применения газотермического нанесения резистивных покрытий служит нанесение резистивного нагревателя на рабочую поверхность агрегата, прибора, устройства, что обеспечивает повышение эффективности теплопередачи до 96 %; изготовление плоских и трубчатых нагревателей, изготовление микросхем с повышенной механической прочностью, в частности, для перспективного применения в автомобилестроении в качестве электронных регуляторов скорости, систем впрыскивания топлива, зажигания и др. Применение газотермического нанесения при изготовлении резистивных пленок для интегральных схем позволит уменьшить производственные расходы, снизить затраты на подложки и материалы покрытия.

Список литературы/References

1. Борисов Ю. С., Борисова А. Л. (1986) *Плазменные порошковые покрытия*. Киев, Техника. Borisov, Yu.S., Borisova, A.L. (1986) *Plasma powder coatings*. Kiev, Tekhnika [in Russian].
2. Лясников В. Н., Украинский В. С., Богатырев Г. Ф. (1985) *Плазменное напыление покрытий в производстве изделий электронной техники*. Саратов, Изд-во Саратов. ун-та. Lyasnikov, V.N., Ukrainsky, V.S., Bogatyrev, G.F. (1985) *Plasma spraying of coatings in production of electronic engineering products*. Saratov, Izd-vo Sarat. Un-ta [in Russian].
3. Sanjay Sampath. (2010) Thermal spray applications in electronics and sensors: past, present, and future. *Journal of Thermal Spray Technology*, 19(5), 921–949.
4. Vardelle A., Vardelle A., Moreau C. et al. (2016) The 2016 Thermal Spray Roadmap. *Ibid*, 25, 8, 1376–1440.
5. Smyth R.T., Andersen J. C. (1976) Electronic Circuit Production by Arc Plasma Spraying. *Proc. of International Thermal Spray Conference, American Welding Society*. Miami, FL, pp. 456–463.
6. Mac Crone R. K., Herman H. (1984) *Thermal Spray Fabrication of Electrical Conductor*. Insulator Systems,

- Rensselaer Polytechnic and State University of New York at Stony Brook.
7. Michels D., Hadeler J., Lienhard J. H. (1998) High-Heat-Flux Resistance Heaters from VPS and HVOF Thermal Spraying. *Exp. Heat Transfer*, **11**, 341–359.
 8. Prudenziati M., Gualtieri M. L. (2008) Electrical Properties of Thermally Sprayed Ni- and Ni20Cr-Based Resistors. *Journal of Thermal Spray Technology*, **17**, 3, 385–394.
 9. Killinger A., Gadow R. (2006) Thermally Sprayed Coating Composites for Film Heating Devices. *Adv. Sci. Technol.*, **4**, 1230–1239.
 10. Mitchell D., Kulkarni A., Roesch E. et al. (2008) Development and F-Class Industrial Gas Turbine Engine Testing of Smart Components with Direct Write Embedded Sensors and High Temperature Wireless Telemetry. *Proc. ASME Turbo Expo 2008: Power for Land, Sea and Air, June 9–13 Berlin 2008*, Germany, GT2008-51533.
 11. Liang S., Ravi B. G., Sampath S., Gambino R. J. (2006) Microstructure and Electrical Characteristics of Plasma Sprayed Thick Film Mn–Co–Ni Oxide Thermistor. *Materials Research Symposium Proceedings, State University of New York at Stony Brook*, 900E, 0900-O06-41.1-6.
 12. Гриффен Л. А., Дядечко А. Г. и др. (1990) Нагревательные элементы для арматуры, получаемые методом газотермического напыления порошков. *Порошковая металлургия*, **5**, 102–104.
Griffen, L.A., Dyadchko, A.G. et al. (1990) Heating elements for fittings produced by thermal powder spraying. *Poroshk. Metallurgiya*, **5**, 102–104 [in Russian].
 13. Smyth R. T., Anderson J. C. (1976) Electronic circuit production by arc plasma spraying. *ITSC: 8-th International Thermal Spraying Conference, September 28–October 1, Miami Beach*, pp. 456–463.
 14. Scheitz S., Toma F.-L., Berger L.-M. et al. (2011) Thermally sprayed multilayer ceramic heating elements. *Thermal spray bulletin*, **4**, 2, 88–92.
 15. Borisov, Yu.S., Vojnarovich, S.G., Kislitsa, A.N. et al. (2018) Application of the method of microplasma spraying for manufacturing resistance heating element. *The Paton Welding J.*, **2**, 33-37.
 16. Достанко А. П., Кундас С. П., Бордусов С. В. и др. (2001) Плазменные процессы в производстве изделий электронной техники. В 3-х т. Т. 3. Достанко А. П., Витязь П. А. (ред.). Минск, ФУ Аинформ, сс. 175–177.
Dostanko, A.P., Kundas, S.P., Bordusov, S.V. et al. (2001) *Plasma processes in manufacturing of electronic engineering products*. In: 3 Vol. Vol. 3: Ed. by A.P. Dostanko, P.E. Vityaz. Minsk, FU Ainform, 175-177 [in Russian].
 17. Барыкин Б. М., Гордон В. Г., Романов А. И. и др. (1980) Исследования керамических нагревательных элементов на основе легированного хромита лантана. *Электротехнич. промышл. Электротехнич. мат-лы*, **2**, 6–8.
Barykin, B.M., Gordon, V.G., Romanov, A.I. et al. (1980) Investigation of ceramic heating elements based on alloyed lanthanum chromite. *Elektrotekhnich. Promyshl. Elektrotekhn. Mat-ly*, **2**, 6-8 [in Russian].

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДІВ ГАЗОТЕРМІЧНОГО НАПИЛЕННЯ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ РЕЗИСТИВНИХ ПОКРИТТІВ (ОГЛЯД)

Ю. С. БОРИСОВ, С. Г. ВОЙНАРОВИЧ, О. М. КИСЛИЦА, С. М. КАЛЮЖНИЙ, Є. К. КУЗЬМИЧ-ЯНЧУК

ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

В огляді розглянуто досвід використання газотермічних методів напылення при виготовленні резистивних покриттів, а також застосування відповідних матеріалів, що містять різні сплави та оксиди. Наведені позитивні результати одержання методом плазмового напылення резисторів, що забезпечують ресурс роботи більш 10 тис. год. при температурі 150 °С. Розглянуто приклади практичного нанесення методами газотермічного напылення резистивно нагрівальних елементів безпосередньо на робочих поверхнях деталей, що вимагають підігріву до 400...500 °С. Показано ефективне застосування газотермічного напылення резистивних покриттів на виробах електронної промисловості, специфіка яких пов'язана із забезпеченням нагрівання локальних ділянок з мінімальним термічним впливом на підложку. Відзначені переваги й перспективи розробок технології газотермічного напылення при одержанні резистивних покриттів у різних областях техніки (електротехніці, електроніці, приладобудуванні та ін). Бібліогр. 17, рис. 6.

Ключові слова: резистивне покриття, газотермічне напылення, резистор, резистивно нагрівальний елемент, електроніка, електротехніка

APPLICATION OF THERMAL SPRAYING METHODS FOR MANUFACTURE OF RESISTANT COATINGS (REVIEW)

YU.S. BORISOV, S.G. VOINAROVYCH, O.M. KYSLYTSIA, S.M. KALIUZHNYI, Ye.K. KUZMYCH-IANCHUK

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine, 11 Kazimir Malevich Str., 03150, Kyiv, Ukraine.

E-mail: office@paton.kiev.ua

The review describes the experience of applying thermal spraying methods in manufacture of resistive coatings, as well as the use of appropriate materials containing different alloys and oxides. The positive results of producing resistors by the method of plasma spraying were obtained, providing a service life of more than 10 thou. h. at a temperature of 150 °C. The examples of practical application of resistive heating elements directly on the working surfaces of parts, requiring preheating to 400...500 °C, by the methods of thermal spraying were considered. The effective application of thermal spraying of resistive coatings on the products of electronic industry is shown, the specificity of which is associated with providing heating of local areas with a minimal thermal effect on the substrate. The advantages and prospects of developments of thermal spraying technology in preparation of resistive coatings in different fields of engineering (electrical engineering, electronics, instrument engineering, etc.) are noted. 17 Ref., 6 Fig.

Keywords: resistive coatings, thermal spraying, resistor, resistive heating element, electronics, electrical engineering

Поступила в редакцію 05.10.2018