

## بررسی اثر متغیرهای روش پاشش پلاسمایی روی میکروساختار و خواص دی‌الکتریک پوشش تیتانات باریم

امیرحسین پاک سرشت<sup>۱\*</sup>، محمدرضا رحیمی‌پور<sup>۲</sup>، محمدرضا واعظی<sup>۳</sup>، مهدی صالحی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup>کارشناس ارشد، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

<sup>۲</sup>استاد، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

<sup>۳</sup>استادیار، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی

<sup>۴</sup>دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

تاریخ ثبت اولیه: ۹۳/۲/۱۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۹۳/۳/۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۹۳/۳/۱۰

**چکیده** در این پژوهش پوشش ضخیم تیتانات باریم بوسیله روش پاشش حرارتی بر روی فولاد زنگ نزن ایجاد شد. مورفولوژی و ساختار این پوشش که بوسیله روش پاشش پلاسمایی اتمسفری تشکیل شده است، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شدند. نتایج نشان داد بهینه سازی پارامترهای دستگاه پاشش پلاسمایی روی خواص نهایی و یکنواختی پوشش اثر گذار است. با توجه به نتایج تست XRD پوشش نهایی دارای ساختار پلی کریستال با مقدار بسیار جزئی فاز آمورف است. نسبت فاز کریستالی به فاز آمورف بر خواص دی الکتريک پوشش بسیار اثر گذار بوده، بطوریکه با افزایش فاز کریستالی میزان ضریب دی الکتريک پوشش افزایش یافت. ترک های ریز و مرز بین اسپلت ها نیز از عوامل مهم و اثر گذار بر خواص نهایی پوشش هستند. بیشترین میزان ضریب دی الکتريک برای پوشش تیتانات باریم در محدوده بین ۸۵ تا ۱۲۰ قرار داشت. این محدوده بعد از عملیات حرارتی به ۱۶۰ تا ۱۸۰ تغییر پیدا نمود.

**کلمات کلیدی:** پاشش پلاسمایی، تیتانات باریم، ضریب دی الکتريک، فاز آمورف، اسپلت

## Effect of plasma spray parameters on the microstructure and dielectric properties of barium titanate coating

A.H. Pakseresht<sup>1\*</sup>, M.R. Rahimpour<sup>1</sup>, M.R. Vaezi<sup>2</sup> and M. Salehi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Ceramics, Materials and Energy Research Center

<sup>2</sup>Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center

<sup>3</sup>Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan

**Abstract** In this research, Barium titanate thick film was produced by thermal spray method on stainless steel substrate. Morphology and structure properties of BaTiO<sub>3</sub> coatings prepared by atmospheric plasma spraying were evaluated using scanning electron microscope (SEM) and X-Ray diffraction (XRD) techniques, respectively. According to the results, parameter optimization has been shown to play a critical role in the deposition of these materials as thin structurally homogeneous deposits. Based on XRD results, the sprayed films were predominantly polycrystalline but contained an amorphous second phase. The crystalline/amorphous ratio is directly related to the dielectric properties of the layer, with greater crystallinity giving higher values of dielectric constant. Microcracks and splot/splat interfaces are also believed to adversely affect the dielectric properties. The maximum dielectric constant (k) values achieved using the APS method for deposition is in the range of 70–115. Dielectric constant values changed to 160-180 after heat treatment.

**Keywords:** Dielectric Constant, Amorphous Phases, BaTiO<sub>3</sub>, Plasma Spraying, Splat.

\*عهده دار مکاتبات

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

تلفن: -، دورنگار: -، پیام نگار: amirh\_pak@yahoo.com

## ۱- مقدمه

تیتانات باریم از جمله مهمترین مواد دی الکتریک است که به علت داشتن ثابت دی الکتریک بالا به طور گسترده به عنوان ماده دی الکتریک در خازن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. از دیگر کاربردهای این ماده می‌توان به استفاده در خازن‌های سرامیکی چند لایه<sup>۱</sup> (MLCC)، حافظه‌های موقت<sup>۲</sup> (DRAM)، حسگرهای پیزوالکتریک، ترمیستورها<sup>۳</sup> و مقاومت‌های با ضریب دمایی مثبت<sup>۴</sup> (PTC) اشاره کرد [۱-۲].

این ماده دارای ساختار پروسکایت است. فرمول کلی این دسته از مواد به صورت  $ABX_3$  است که ساختار مکعبی آن از سه عنصر مجزای شیمیایی به نسبت ۱:۱:۳ تشکیل شده است. اتم‌های A و B کاتیون‌های فلزی و اتم‌های X یون‌های غیر فلزی (عموماً اکسیژن) هستند. با کاهش دما سه تغییر فاز در این ماده اتفاق می‌افتد بطوری‌که در حوالی دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد فاز مکعبی به فاز تتراگونال، در حوالی دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد فاز تتراگونال به فاز اورترومبیک و در کمتر از دمای منفی ۸۰ درجه سانتی‌گراد فاز رومبهدرال پایدار است [۴-۶].

اکثر تحقیقاتی که درباره تیتانات باریم انجام شده است درباره ساخت سرامیک‌های حجیم<sup>۵</sup> و پوشش‌های لایه نازک<sup>۶</sup> بوده است. برای تهیه نمونه‌های حجیم از تیتانات باریم اغلب از روش واکنش حالت جامد<sup>۷</sup> همچون زینتر در ماکروویو و زینتر دو مرحله‌ای استفاده می‌شود [۷-۸]. برای ایجاد پوشش لایه نازک نیز روش‌های رسوب محلول شیمیایی همچون روش سل-ژل<sup>۸</sup> مورد استفاده قرار می‌گیرد. در پوشش‌های لایه نازک اثر اندازه دانه و مرز دانه بر خواص دی الکتریک بررسی شده است [۹-۱۰].

دسته دیگر از پوشش‌ها که آنها نیز کاربردهای زیادی در صنایع الکتریکی دارند پوشش‌هایی با ضخامت بالای ۱۰ میکرومتر تا حدود ۱ میلی‌متر می‌باشند که به آنها پوشش‌های

ضخیم<sup>۹</sup> گفته می‌شود. خواص این نوع از پوشش‌ها معمولاً با خواص مواد حجیم مقایسه می‌شود. یکی از مهمترین روش‌های تولید پوشش‌های ضخیم روش‌های پاشش حرارتی می‌باشد [۱۱].

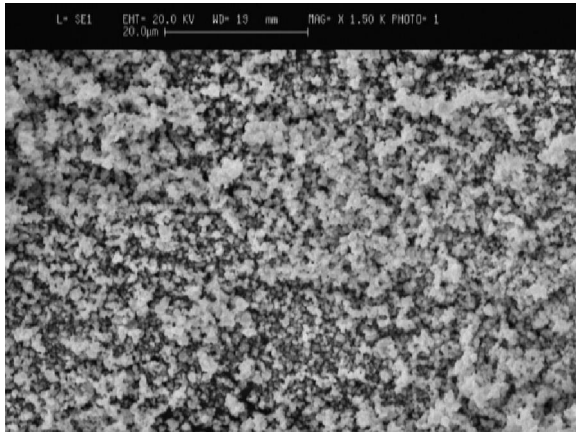
استفاده از روش‌های پاشش حرارتی معمولاً برای تولید پوشش‌های مقاوم به حرارت<sup>۱۰</sup> (TBC)، پوشش‌های مقاوم به خوردگی و پوشش‌های مقاوم به سایش و فرسایش<sup>۱۱</sup> مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۲-۱۶]. با پیشرفت فناوری و نیاز به اعمال پوشش‌های نو و جدید طیف وسیعی از مواد مهندسی با این روش روی زیر لایه‌های مختلف با اشکال متفاوت به منظور کاربردهای الکتریکی، مغناطیسی، نوری، پزشکی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۷-۱۸]. مواد مختلف سرامیکی، پلیمری و فلزی از این دسته از مواد هستند [۱۷-۱۸]. علاوه بر این، ضخامت پوشش با این فرایند به راحتی قابل کنترل بوده و این روش، روشی نسبتاً ارزان است که به صورت درجا مورد استفاده قرار می‌گیرد.

به‌منظور کاربردهای الکتریکی مواد سرامیکی، موادی چون PZT، مولایت و کوردیریت توسط محققین بسیار مورد بررسی قرار گرفته است ولی تولید پوشش‌های ضخیم تیتانات باریم بوسیله فرایند پاشش حرارتی بندرت بررسی شده است [۱۸-۲۱]. DENT و همکارانش تیتانات باریم را به خوبی به روش HVOF<sup>۱۲</sup> پوشش دادند. در این فرایند وجود میکرو ترک و حفراتی که در فرایندهای پاشش حرارتی بوجود می‌آیند می‌تواند روی خواص نهایی پوشش اثر گذار باشد [۲۲].

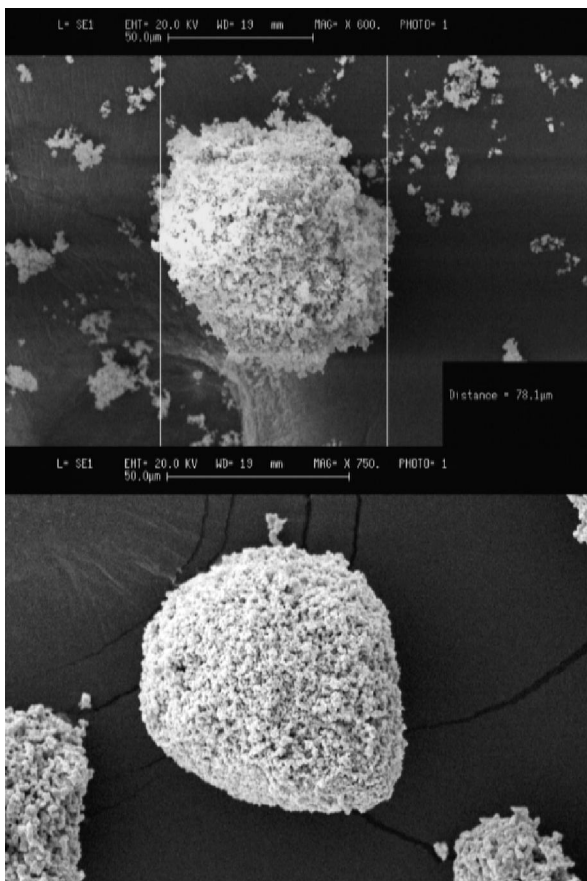
در این تحقیق اعمال پوشش تیتانات باریم بر روی زیر لایه فولاد ضد زنگ بوسیله دستگاه پاشش پلاسمایی انجام شد، اثر تغییر متغیرهای پاشش همچون فاصله پاشش و توان دستگاه پلاسماسپری (که تا کنون برای این ماده بررسی نشده است) روی ریز ساختار و ساختار کریستالی پوشش بررسی شد. همچنین خواص الکتریکی پوشش بوجود آمده همچون ضریب دی الکتریک محاسبه شد.

<sup>1</sup>Multilayer ceramic capacitor<sup>2</sup>Dynamic random access memories<sup>3</sup> Thermistor<sup>4</sup>Positive temperature coefficient<sup>5</sup>Bulk<sup>6</sup>Thin film<sup>7</sup>Solid-State reaction<sup>8</sup>Sol-Gel<sup>9</sup>Thick film<sup>10</sup> Thermal barrier coating<sup>11</sup>Erosion<sup>12</sup>High velocity oxy-fuel

۷۰ ولت، نسبت گاز آرگون به گاز هیدروژن ۶ و نرخ تغذیه پودر حدود ۲۰ گرم بر دقیقه در نظر گرفته شد. ضخامت بدست آمده در این پوشش در حدود ۲۰۰ میکرومتر می باشد.



شکل ۱. مورفولوژی پودر اولیه تیتانات باریم



شکل ۲. مورفولوژی (الف) پودرگرانول شده (ب) پودرگرانول شده و عملیات حرارتی شده تیتانات باریم.

به منظور بررسی و آنالیز فازی پودر و نمونه ها از دستگاه پراش اشعه ایکس (Philips Mode PW 3710) با تارگت مس و ولتاژ ۴۰ کیلوولت و ماکزیمم جریان ۳۰ میلی آمپر استفاده شد.

## ۲- نحوه آزمایش

### ۱-۲ آماده سازی سطح

نمونه هایی به شکل دیسک به قطر ۲۰ میلی متر و ضخامت ۵ میلی متر از جنس فولاد ضد زنگ ۳۱۶ بریده شد، سپس سطح نمونه ها برای زدودن هرگونه ناخالصی قبل از اعمال پوشش توسط فرایند التراسونیک در محیط استون تمیز شدند. در مرحله بعد روی نمونه ها بوسیله ذرات آلومینا ماسه پاشی<sup>۱</sup> گردید. زبر کردن سطح به منظور افزایش استحکام چسبندگی پوشش صورت پذیرفت.

### ۲-۲ مواد اولیه مورد استفاده

در این مقاله، از پودر تجاری تیتانات باریم شرکت آلفا ایسر با کد ۱۲۳۴۸ استفاده شد. شکل (۱) مورفولوژی این پودر را نشان می دهد. به علت ریز بودن ذرات و عدم برخورداری از جریان پذیری کافی قابلیت پاشش توسط فرایند پاشش پلاسمایی توسط این پودر وجود ندارد به همین دلیل پودر ها توسط چسب پلی وینیل الکل (PVA) گرانوله شده و نهایتاً پودرها روی الک های با مش ۲۳۰، ۲۷۰ و ۳۲۵ برای فرایند پاشش پلاسمایی جمع آوری شدند. به منظور افزایش از بین بردن چسب اضافه شده و همچنین افزایش استحکام پودرهای گرانول شده، گرانول ها در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۲ ساعت در کوره اتمسفر معمولی عملیات حرارتی شدند. شکل (۲-الف) مورفولوژی پودرهای گرانول شده و (۲-ب) مورفولوژی پودرهای گرانول شده و عملیات حرارتی شده را نشان می دهند.

### ۳-۲ تجهیزات مورد نیاز

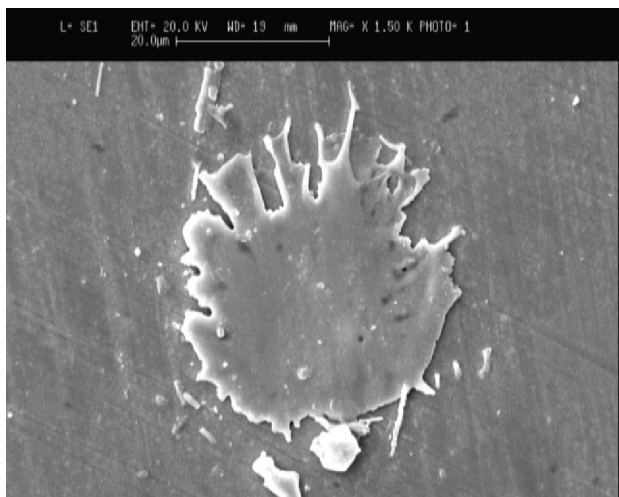
در این پژوهش برای ایجاد پوشش ها از دستگاه پاشش پلاسمای در اتمسفر هوا با تفنگ Metco 3MB استفاده شد. به منظور ثابت نگه داشتن نمونه ها و فاصله پاشش از ثابت کننده (فیکسچر) استفاده شد.

همچنین از گاز آرگون به عنوان گاز اولیه پلاسمای و گاز حامل پودر و از هیدروژن به عنوان گاز ثانویه استفاده شد. آمپر دستگاه در محدوده ۴۰۰ تا ۵۰۰ آمپر، ولتاژ در محدوده ۶۰ تا

<sup>۱</sup>Sand blast

ذرات سریعاً به صورت مذاب یا نیمه مذاب در می آیند. وقتی ذرات با شتاب به زیر لایه برخورد می کنند سریع سرد شده و اسپلت اولیه را به وجود می آورند. مورفولوژی این اسپلت ها بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش اثر گذار است. این اسپلت ها به هنگام ذوب شدن کامل ذرات اولیه بوجود می آیند چنانچه ذرات اولیه در هنگام پاشش پلاسمایی ذوب نگردند بصورت ذرات جامد و یا ذرات نیمه ذوب خود را نشان می دهند [۲۴-۲۵]. شکل (۴) تصویر تک اسپلت تیتانات باریم را نشان می دهد. مورفولوژی اسپلت مشخص شده به صورت ترشچی<sup>۱</sup> می باشد.

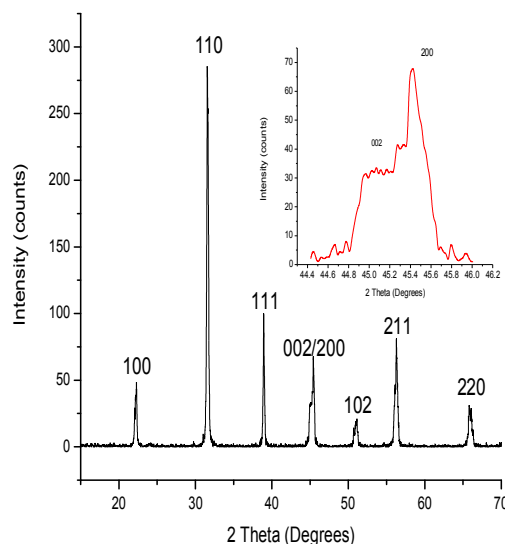
پوشش های بوجود آمده با فرایند پاشش حرارتی از برخورد ذرات اولیه به سطح زیر لایه و انباشته شدن آنها بر روی همدیگر شکل می گیرند. این فرایند به طور متناوب ادامه پیدا می کند تا پوشش تشکیل شود (به علت سریع سرد شدن این اسپلت ها امکان بوجود آمدن فاز آمورف وجود دارد).



شکل ۴. تصویر تک اسپلت تیتانات باریم.

شکل (۵) تصویر میکروسکوپ نوری از سطح فوقانی پوشش را نشان می دهد. این تصویر بخوبی ذرات ذوب شده (W و B) و ذوب نشده (U) را که حین فرایند پاشش روی سطح زیر لایه قرار می گیرند را نشان می دهد. در قسمت های ذوب شده یک منطقه دو فازی با نسبت بیشتر فاز روشن (W) نسبت به فاز تیره (B) قابل مشاهده است این مناطق تیره رنگ

شکل (۳) نتیجه آنالیز فازی پودر اولیه را نشان می دهد که در آن، ساختار تک فاز تتراگونال تیتانات باریم بخوبی قابل مشاهده است (مطابق با کارت ۲۲۰۴-۰۸۱-۰۱). به منظور بررسی ریز ساختار و مورفولوژی سطح مقطع و سطح بالایی پوشش از میکروسکوپ الکترونی روبشی (S360 Cambridge 1990) با ولتاژ ۱۵ کیلو ولت استفاده شد. بدین منظور نمونه های پوشش داده شده در جهت ضخامت برش داده شده و بعد از مانع با خمیر الماسه ۱ میکرون پولیش داده شدند تا سطح مقطع نمونه ها قابل بررسی باشد. برش و سنباده زدن نمونه ها طبق استاندارد ASTM E1920-03 صورت گرفت [۲۳]. به منظور از بین بردن فاز آمورف احتمالی نمونه ها در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۳ ساعت عملیات حرارتی شدند. به منظور محاسبه ضریب دی الکتریک پوشش از دستگاه Precision LCR Meter 8110G در دمای محیط و فرکانس ۱ کیلو هرتز استفاده شد. به منظور معرفی بهتر نمونه ها، آنها بصورت aA-SDb کد بندی شدند که منظور از a میزان آمپر دستگاه پاشش حرارتی و منظور از b فاصله تفنگ پاشش تا زیر لایه است.



شکل ۳. طیف پراش اشعه ایکس پودر اولیه تیتانات باریم

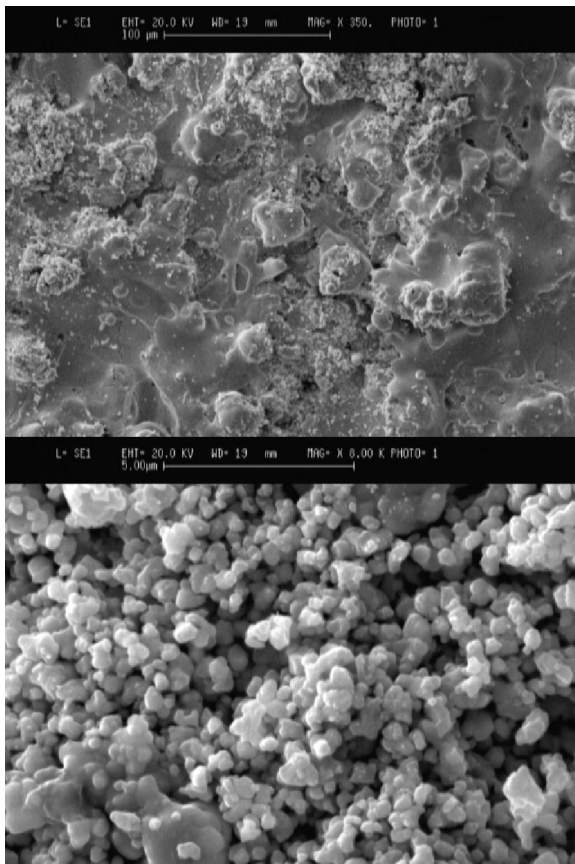
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی ریز ساختاری پوشش

در فرایند پاشش حرارتی ابتدا ذرات پودر به داخل شعله پلازما تغذیه می شود. به خاطر حرارت بالای شعله پلازما،

(U)، حفرات و تخلخلها (P) در این تصویر به خوبی مشخص است.

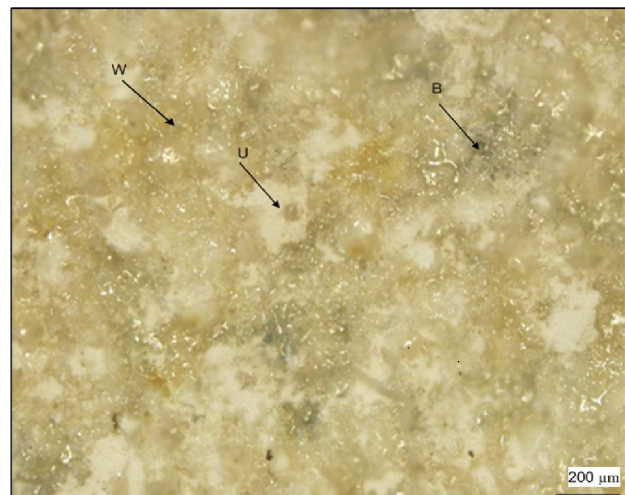
عموماً تخلخلهایی که در ساختار پوشش‌های پاشش حرارتی ایجاد می‌شوند دو نوع هستند: نوع اول ( $P_1$ )، شامل حفرات گازی که حاصل محبوس شدن جریان گاز در بین لایه‌ها است و دارای شکل کروی می‌باشند. نوع دوم ( $P_2$ ) تخلخلها شامل تخلخلهای ایجاد شده از نارسائی اسپلت‌ها در پرکردن سطح لایه‌ها است. تنش‌های باقی مانده حاصل از نرخ سریع سرد شدن اسپلت‌های برخورد کرده که سبب برآمدگی لبه‌های اسپلت و در نتیجه چسبندگی ضعیف حاشیه اسپلت می‌شود نیز می‌تواند عامل شکل‌گیری این نوع تخلخلها باشد. این نواحی بعداً می‌تواند شکسته شده و احتمالاً در اثر برخورد اسپلت‌های بعدی از پوشش خارج شوند. این نوع تخلخل دارای شکل‌های نامنظم، گوشه دار و شبیه مک‌های انقباضی در ریخته‌گری است عامل تشکیل این عیب را غالباً به نارسائی در سرعت و دمای لازم ذرات پاششی هم مربوط می‌دانند.



شکل ۶. تصویر SEM (الف) از قسمت فوقانی پوشش (ب) از ناحیه ذوب نشده پوشش.

سطح پوش، مربوط به قسمتهایی با میزان اکسیژن کمتر است [۱۱].

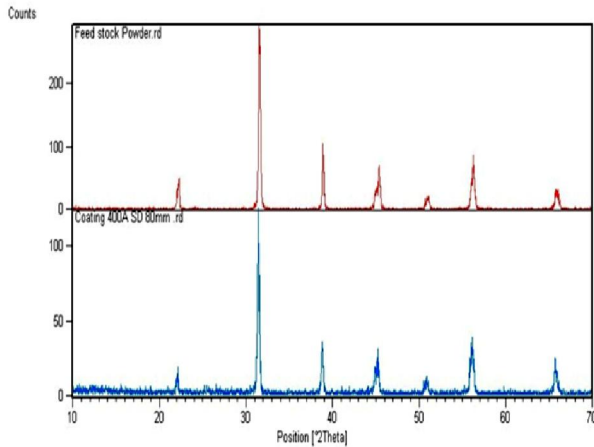
شکل (۶-الف) تصویر SEM از سطح فوقانی پوشش را نشان می‌دهد. در این تصویر شکل‌گیری اسپلت‌ها، قسمت ذوب نشده پوشش، حفرات و تخلخلها بخوبی قابل مشاهده است. این پوشش همانند پوشش‌های نانو ساختار دارای ساختار دوگانه<sup>۱</sup> است (شکل ۷ شماتیک یک ساختار دوگانه را نشان می‌دهد). در این پوشش‌ها، ریز ساختار پوشش شامل ذرات نیمه ذوب شده ای است که در سرتاسر ساختار پخش شده است و توسط ذرات کاملاً ذوب شده که به عنوان چسب عمل می‌کنند احاطه گردیده اند. بنابراین یکپارچگی پوشش بخوبی حفظ می‌شود. شکل (۶-ب) نیز مورفولوژی قسمت ذوب نشده پوشش را نشان می‌دهد. به علت سریع سرد شدن این اسپلت‌ها و همچنین پایین بودن دمای ذوب تیتانات باریم که حدود ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد است (نسبت به شعله پلاسما) امکان بوجود آمدن فاز آمورف در پوشش وجود دارد. به هر میزان قسمت نیمه ذوب یا ذوب نشده پوشش بیشتر باشد فاز آمورف بوجود آمده می‌تواند کمتر باشد.



شکل ۵. تصویر میکروسکوپ نوری از سطح فوقانی پوشش تیتانات باریم  
B(black) U(unmelted), W(white)

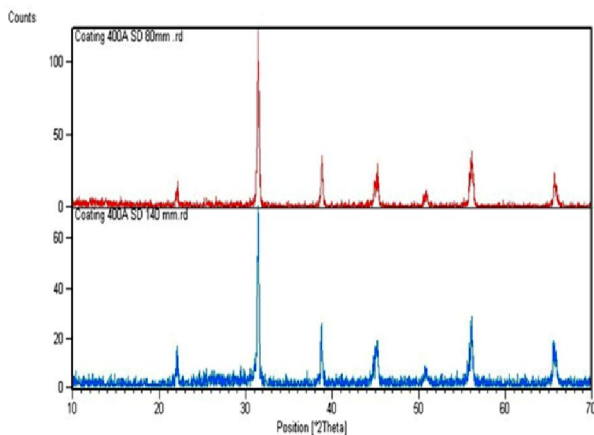
شکل (۸) تصویر سطح مقطع از پوشش تیتانات باریم را نشان می‌دهد. این تصویر ساختار یک پوشش نسبتاً چگال به همراه عیوبی که در فرایند پاشش پلاسمایی متداول است را نشان می‌دهد. وجود قسمت‌های ذوب شده (M)، ذوب نشده

برآمدگی در محدوده زاویه ۲۰ تا ۳۰ درجه نشان دهنده بوجود آمدن فاز آمورف است [۱۱].

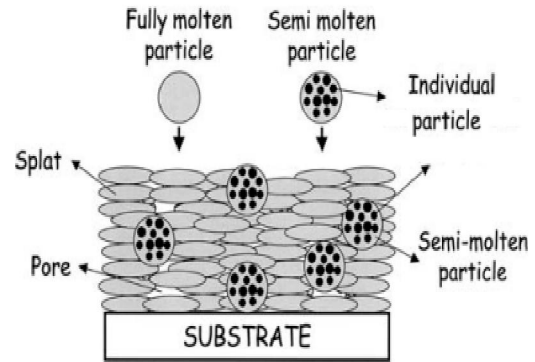


شکل ۹. پراش اشعه ایکس برای (الف) پودر اولیه (ب) پوشش (۴۰۰ آمپر و فاصله پاشش ۸۰ میلی متر)

همانطور که گفته شده وجود این فاز به دلیل سریع سرد شدن اسپلت‌ها قابل پیش‌بینی بود. همانطور که مشخص است با افزایش فاصله پاشش میزان فاز آمورف افزایش می‌یابد. این بدین خاطر است که دمای بالای مشعل پلاسما می‌تواند به عنوان یک منبع دمایی سبب عملیات حرارتی پوشش در هر پالس گردد و به این خاطر با افزایش فاصله پاشش میزان فاز آمورف در پوشش کاهش می‌یابد. این مطلب با کاری که DENT و همکارانش بوسیله فرایند HVOF انجام دادند مطابقت دارد [۲۲].



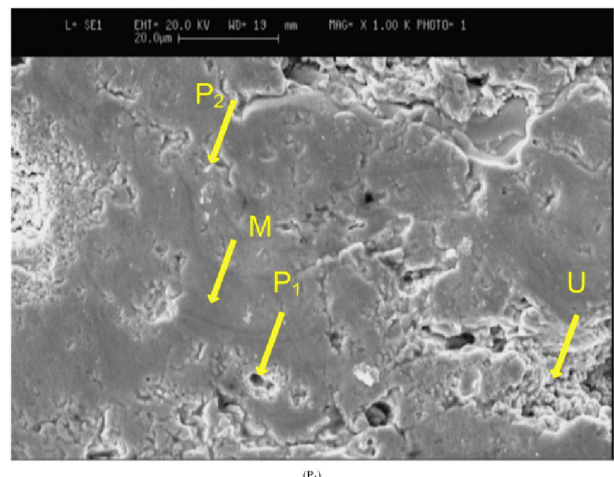
شکل ۱۰. پراش اشعه ایکس برای (الف) پوشش (۴۰۰ آمپر فاصله پاشش ۸۰ میلی متر) (ب) پوشش (۴۰۰ آمپر فاصله پاشش ۱۴۰ میلی متر)



شکل ۷. تصویر شماتیک از ساختار دولایه [۲۶].

### ۳-۲- بررسی فازی

وقتی که ذرات ذوب شده یا نیمه مذاب اولیه روی سطح سرد زیر لایه پاشش داده شوند، بخاطر سرعت سرد شدن زیاد این قطرات<sup>۱</sup> در حین عمل انجماد احتمال بوجود آمدن فاز آمورف زیاد می‌باشد. نرخ سرد شدن ذراتی که روی زیر لایه فلزی پاشش داده می‌شود تا حدود  $10^4 K/S$  می‌باشد [۲۲]. شکل (۹) طیف XRD پوشش تیتانات باریم را نشان می‌دهد. جدایش دو پیک مربوط به خانواده (۰۰۲) در نزدیکی زاویه ۴۵ درجه نشان دهنده ساختار تتراگونال در پوشش می‌باشد. از نتایج تست XRD مشخص است به غیر از فاز پلی کریستالی تتراگونال تیتانات باریم فاز دیگری شکل نگرفته است.



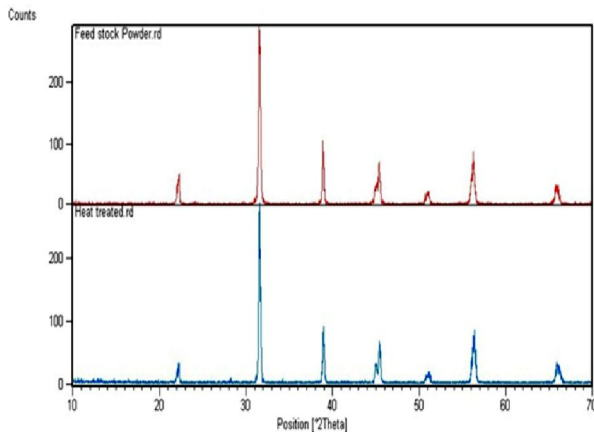
شکل ۸. تصویر SEM از سطح مقطع پوشش تیتانات باریم.

### ۳-۲-۱ اثر فاصله پاشش روی ساختار کریستالی

شکل (۱۰)، طیف XRD پوشش تیتانات باریم را در دو فاصله مختلف پاشش نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر وجود

### ۳-۲-۲- اثر توان دستگاه روی ساختار کریستالی

شکل (۱۱)، طیف XRD پوشش تیتانات باریم، که با جریان‌های ۴۰۰ و ۵۰۰ آمپر پاشیده شده اند را نشان می‌دهد. همانطور که از نتایج مشخص است افزایش جریان، سبب افزایش توان دستگاه می‌شود و این امر باعث ذوب شدن بیشتر ذرات پودر اولیه می‌گردد در نتیجه میزان فاز آمورف افزایش می‌یابد. افزایش میزان فاز آمورف از کاهش شدت پیک‌ها و افزایش میزان برآمدگی و سطح خالی زیر طیف اشعه ایکس در زاویه ۲۰ تا ۳۰ درجه مشخص است.



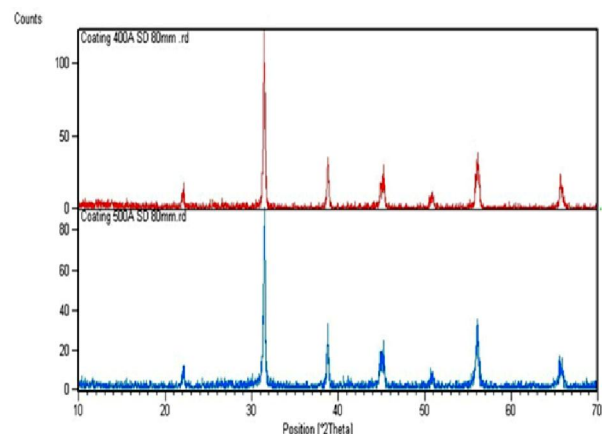
شکل ۱۲. پراش اشعه ایکس برای (الف) پودر اولیه (ب) پوشش بعد از عملیات حرارتی.

بنابراین با افزایش میزان فاز آمورف ضریب دی‌الکتریک کاهش می‌یابد [۲۲]. شکل (۱۳) میزان ضریب دی‌الکتریک ۳ نوع پوشش بعد و قبل از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. همانطور که از طیف‌های XRD مشخص است بعد از عملیات حرارتی، میزان فاز آمورف تقریباً از بین رفته است و این امر بر روی ضریب دی‌الکتریک پوشش اثر گذار است. همچنین، میزان ضریب دی‌الکتریک بعد از عملیات حرارتی برای پوشش‌هایی که فاصله آنها متفاوت است کمی تغییر کرده است و این امر احتمالاً می‌تواند بخاطر نحوه متفاوت شکل‌گیری اسپلت‌ها و چگال تر بودن پوشش باشد طوری که در فاصله نزدیک‌تر پاشش، قطرات مذاب سیالتر و در هنگام برخورد به سطح بیشتر ترشح می‌کنند و میزان حفرات ناشی از ترشح در این نوع پوشش بیشتر خواهد بود در نتیجه ضریب دی‌الکتریک بعد از عملیات حرارتی کمی کاهش یافته است.

با افزایش میزان آمپر دستگاه پاشش پلاسمایی، میزان ضریب دی‌الکتریک کاهش پیدا می‌کند و این امر بخاطر افزایش میزان فاز آمورف داخل پوشش است. بعد از عملیات حرارتی چون اکثر ذرات ذوب شده اند ساختار همگن‌تری بوجود آمده و اسپلت‌ها با عیوب کمتر و به حالت منظم‌تر روی هم شکل گرفته‌اند و میزان فضای خالی بین اسپلت‌ها و ذرات ذوب نشده در این حالت کاهش می‌یابد. بنابراین بعد از عملیات حرارتی میزان ضریب دی‌الکتریک در این نوع از پوشش‌ها افزایش بیشتری داشته است.

### ۳-۲-۳- اثر عملیات حرارتی روی ساختار کریستالی

به منظور بررسی اثر عملیات حرارتی نمونه‌ها در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۳ ساعت عملیات حرارتی شدند. همانطور که نتایج پراش اشعه ایکس بعد از عملیات حرارتی نشان می‌دهد تقریباً تمامی فاز آمورف به فاز کریستالی تبدیل می‌شود (به غیر از تبدیل شدن فاز آمورف به فاز کریستالی تغییر در دانسیته مرز اسپلت‌ها، اندازه دانه و شکل عیوب موجود در پوشش نیز اتفاق می‌افتد). شکل (۱۲)، طیف XRD برای نمونه‌ها بعد از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است عملیات حرارتی سبب تبدیل شدن فاز آمورف به فاز کریستالی می‌شود.



شکل ۱۱. پراش اشعه ایکس برای (الف) پوشش (۴۰۰ آمپر فاصله پاشش ۸۰ میلی‌متر) (ب) پوشش (۵۰۰ آمپر فاصله پاشش ۸۰ میلی‌متر)

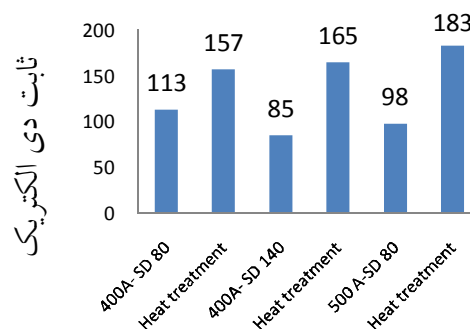
### ۳-۳- بررسی ضریب دی‌الکتریک پوشش

همانطور که گفته شد با افزایش فاصله پاشش میزان فاز آمورف افزایش می‌یابد. در مواد چند بلوری خاصیت دی‌الکتریک با افزایش در سطح مرز دانه‌ها افزایش می‌یابد.

این نسبت ضریب دی الکتریک افزایش خواهد یافت. پارامترهای دستگاه همچون فاصله پاشش و آمپر دستگاه بر شکل گیری فاز آمورف و نتایج تا میزان ضریب دی الکتریک پوشش اثر گذار است، بطوری که با افزایش میزان آمپر دستگاه و فاصله پاشش میزان فاز آمورف افزایش یافت. انجام عملیات حرارتی پوششها سبب تبدیل فاز آمورف به فاز کریستالی و افزایش ضریب دی الکتریک آنها است. بطوری که میزان ضریب دی الکتریک پوششها از محدوده ۸۵-۱۲۰ بعد از عملیات حرارتی به محدوده ۱۶۰ تا ۱۸۰ افزایش می یابد. عوامل دیگری چون میزان عیوب موجود در فرایند پاشش حرارتی و مرز بین اسپلتها نیز بر خواص نهایی پوشش اثرگذار است.

## مراجع

- Ren, P., Fan, H., Wang, X., A novel approach to prepare tetragonal BaTiO<sub>3</sub> nanopowders, *Materials Letters*, 2013, 65, 212-214.
- Vijatović MM, Bobić JD, Stojanović BD., History and Challenges of Barium Titanate: Part II, *Science of Sintering*, 2008, 40, 235-244.
- Stojanovic BD, Foschini CR, Pavlovic VB, Pavlovic VM., Barium titanate screen-printed thick films, *Ceramics International*, 2002, 28, 293-298.
- Ying K, Hsieh T., Sintering behaviors and dielectric properties of nanocrystalline barium titanate, *Science and Engineering B*, 2007, 138, 241-245.
- Vijatović MM, Bobić JD, Stojanović BD., History and Challenges of Barium Titanate: Part II, *Science of Sintering*, 2008, 40, 155-165.
- Aachen PF. Barium Titanate Based Ceramic Materials for Dielectric, *High Technology Ceramics* 1987, 3, 91-111.
- Raengthon, H., Sebastian, N.T.D., BaTiO<sub>3</sub>-Bi(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-BiScO<sub>3</sub> Ceramics for High-Temperature Capacitor Applications, *Journal of American Ceramic Society*, 2012, 95, 3554-3561.
- Sonia, R.K. Patel, P. Kumar, C. Prakash, D.K., Low temperature synthesis and dielectric, ferroelectric and piezoelectric study of microwave sintered BaTiO<sub>3</sub> ceramics, *Ceramics International*, 2012, 38, 1585-1589.
- Wu L, Chure M, Wu K, Chang W, Yang M., Dielectric properties of barium titanate ceramics with different materials powder size, *Ceramics International*, 2009, 35, 957-960.
- Tyunina, M., Malic, B.M., Dielectric Response of BaTiO<sub>3</sub> Thin Film with Grain Size at Nanometer Scale, *Journal of American Ceramic Society*, 2012, 95, 1333-1338.
- Ctibor P, Ageorges H, Sedlacek J, Ctvrtlik R., Structure and properties of plasma sprayed BaTiO<sub>3</sub> coatings, *Ceramics International*, 2010, 36(7), 2155-2162.
- Singh, H., Sidhu, B. S., Use of plasma spray technology for deposition of high temperature oxidation/corrosion resistant coatings- a review, *Materialand Corrosion*, 2007, 58, DOI: 10.1002/maco.200603985.
- Garcia, E., Miranzo, P., Soltani, R., Microstructure and thermal behavior of thermal barrier coatings, *Ceramics International*, 2008, 17, 478-485.



شکل ۱۳. ضریب دی الکتریک پوشش در سه حالت متفاوت: ۱- آمپر دستگاه ۴۰۰ فاصله پاشش ۸۰ میلی متر ۲- آمپر دستگاه ۴۰۰ فاصله پاشش ۱۴۰ میلی متر، ۳- آمپر دستگاه ۵۰۰ فاصله پاشش ۸۰ میلی متر

بطور کلی با افزایش میزان فاز کریستالی میزان بیشتری از ضریب دی الکتریک قابل دستیابی است. با توجه به نتایج تستهای انجام شده عیوب ساختاری همچون ترک، حفرات و مورفولوژی اسپلتها در حین پاشش حرارتی بسیار می تواند بر خاصیت نهایی تیتانات باریم پاشش شده اثر گذار باشند بطوری که حفرات و ترکها می توانند محل محبوس شدن هوا باشند و بر روی ضریب دی الکتریک ماده اثرگذار باشند. با مقایسه خواص الکتریکی یک ماده چند بلوری با پوشش بوجود آمده بخوبی مشخص است که با افزایش میزان مرز دانه در ماده چند بلوری خواص دی الکتریک ماده افزایش می یابد پس این موضوع تعجب آور نیست که با کاهش میزان فاز آمورف پوشش خواص دی الکتریک آن افزایش یابد. البته غیر از میزان فاز آمورف و عیوب موجود در فرایند پاشش حرارتی عوامل دیگری نیز وجود دارند که می تواند بر روی خواص نهایی پوشش اثر گذار باشد. از جمله مهمترین آنها می توان به پیش گرم کردن پودر اولیه، سرعت و زاویه برخورد ذرات به سطح، مورفولوژی اسپلتهای اولیه، زبری سطحی زیر لایه و بسیاری از عوامل مهم دیگر اشاره کرد.

## ۴- نتیجه گیری

تیتانات باریم بوسیله فرایند پاشش پلاسمایی اتمسفری بر روی فولاد زنگ نزن پوشش داده شد. بعلت سریع سرد شدن اسپلتها میزان اندکی فاز آمورف به همراه فاز کریستالی در پوشش تشکیل شد. نسبت فاز کریستالی به فاز آمورف بر ضریب دی الکتریک پوشش اثر گذار است بطوری که با افزایش



14. Svakumari, R., On the development of the plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Oxidation of metal*, 1983, 20.
15. Feuerstein, A., Taylor, J., Technical and economical aspects of current thermal barrier coating systems for gas turbine engines by thermal spray and EBPVD: A Review, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2003, 17, 199-213.
16. Knotek, O., Handbook of hard coatings: deposition technologies, properties and applications, U. S. A./William Andrew Publishing, LLC, Norwich, New York, 2001.
17. Pfender, E., Fundamental studies associated with the plasma spray process, *Surface Coating Technology*, 1988, 34, 1-10.
18. Sampath, S., Thermal Spray Applications in Electronics and Sensors: Past, Present, and Future, *Journal of Thermal Spray Technology*, 19, 921-949. DOI: 10.1007/s11666-010-9475-2.
19. Carla, C., Bertran, C. A., Mullite Formation from Mixtures of Alumina and Silica Sols: Mechanism and pH Effect, *Chemical Society*, 2005, 16, 251-258.
20. Wang, H.G. Herman, H. Plasma-sprayed cordierite dielectric and electrical properties, *Surface Coating Technology*, 1989, 37, 297-303.
21. Malric, B., Dallaire, B. S., structure of plasma-sprayed Pzt thick-films, *Material Letter*, 1987, 5, 246-249.
22. Dent A. H, Patel A, Gutleber J., Tormey E., Sampath S., Herman H., High velocity oxy-fuel and plasma deposition of BaTiO<sub>3</sub> and (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>, *Materials Science and Engineering B*, 2001, 87, 23-30.
23. ASTM E1920-03, Standard guide for metallographic preparation of thermal sprayed coating.
24. Li L., Vaidya A., Sampath S., Xiong H., Zheng L., Particle Characterization and Splat Formation of Plasma Sprayed Zirconia, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2006, 15, 97-105.
25. Fauchais, P., Fukumoto, M., Knowledge Concerning Splat Formation: An Invited Review, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2004, 13, 337-360.
26. Lima, R.S., Marple, B.R., Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications: A Review, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, 16, 40-63.