

УДК 553/521 (629.1.05) (575.2) (04)

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИИ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

А.В. Токарев

Определены оптимальные составы электролитов и режимы микродугового оксидирования, позволяющие получать оксидные слои на поверхности алюминия, отличающиеся высокой пробивной прочностью в условиях постоянных и переменных электрических полей.

Ключевые слова: низкотемпературная плазма; электрические разряды; вентильные металлы; микродуговое оксидирование; оксидные покрытия; алюминий; электрическая прочность.

Разработка новых экологически чистых технологий нанесения высокоэффективных и надежных покрытий для защиты и упрочнения металлических изделий, являются сегодня одной из самых актуальных задач современной науки и техники в связи с широким применением материалов в агрессивных технологических средах.

Микродуговое оксидирование (МДО) – сравнительно новый вид поверхностной обработки и упрочнения металлических материалов, берущий свое начало от традиционного анодирования, и относящийся к электрохимическим процессам. Микродуговое оксидирование позволяет получать многофункциональные керамикоподобные покрытия с уникальным комплексом свойств, в том числе износостойкие, коррозионностойкие, теплостойкие, электроизоляционные и декоративные покрытия [1].

Многофункциональность МДО-покрытий способствует их применению в самых различных отраслях промышленности (аэрокосмической, приборостроения, электронной, химической, нефтегазовой, автомобильной, инструментальной, текстильной, медицинской, строительных конструкций, машиностроения, производстве товаров бытового назначения и т.д.), в различных узлах (запорная арматура, детали насосов и компрессоров, пресс-оснастка, детали двигателей внутреннего сгорания и т.д.) для повышения износостойкости, коррозионнозащитных свойств, диэлектрических, теплозащитных и декоративных характеристик [2–12].

Отличительной особенностью микродугового оксидирования является участие в процессе формирования покрытия поверхностных микро-разрядов, оказывающих существенное и специфическое воздействие на формирующееся покрытие. В результате этого состав и структура получаемых

оксидных слоев значительно отличаются друг от друга, а их свойства повышаются по сравнению с обычными анодными пленками. Процесс МДО-покрытий экологичен, кроме того, отпадает необходимость в тщательной предварительной подготовке поверхности в начале технологической цепочки и применение холодильного оборудования для получения относительно толстых покрытий.

Технология микродугового оксидирования довольно хорошо отработана для группы вентильных металлов и их сплавов, прежде всего, алюминидовых. Это металлы, на которых оксидные пленки, сформированные электрохимическим путем, обладают асимметричной проводимостью в системе металл-оксид-электролит. Положительный потенциал на металле, на котором образована анодная оксидная пленка, соответствует запирающему или обратному направлению, аналогичному полупроводниковому вентилю.

Оксидные покрытия на алюминии могут успешно использоваться в плазмохимии при изготовлении реакторов для электросинтеза озона. Плазмохимический реактор представляет собой параллельные электроды, расположенные на расстоянии 0,1–2 мм, покрытые диэлектрическим слоем, между которыми при наложении переменного высокого напряжения (2–10 кВ) зажигается разряд. В плазме разряда происходит синтез озона из кислорода. В современных конструкциях озонаторов в качестве диэлектрика вместо стекла используются новые материалы – стекломаль, оксид алюминия и керамика. Микродуговое оксидирование позволяет создавать алюминиевые электроды озонаторов, покрытые оксидом алюминия с заранее заданной геометрической точностью и высокой теплопроводностью.

Исследования в области применения МДО-покрытий для плазмохимических реакторов пока недостаточны для создания технологических озонаторов. Поэтому весьма актуальны исследования электрофизических характеристик покрытий, полученных методом МДО, и разработка рецептов электролитов и режимов оксидирования, которые позволяют получать оксидные слои на алюминии, отличающиеся высокой пробивной прочностью в условиях постоянных и переменных электрических полей.

Эксперимент. Микродуговое оксидирование производилось на экспериментальной установке, состоящей из следующих частей (рисунок 1): источник питания переменного тока, включающий автотрансформатор Т1, повышающий трансформатор Т2, блок конденсаторов С1, предотвращающий переход режима МДО в режим дугового оксидирования; приборы контроля эффективных значений напряжения V1 и тока А источника питания, и вольтметра V2 для измерения падения напряжения между оксидируемой деталью и ванной; водоохлаждаемую ванну 1 объемом 10 литров (один из электродов установки) из нержавеющей стали, в которую наливается электролит 2 заданной концентрации; устройство для перемешивания электролита в виде компрессора К, пропускающее воздух через электролит с расходом до 2 л/мин и датчика Т температуры электролита.

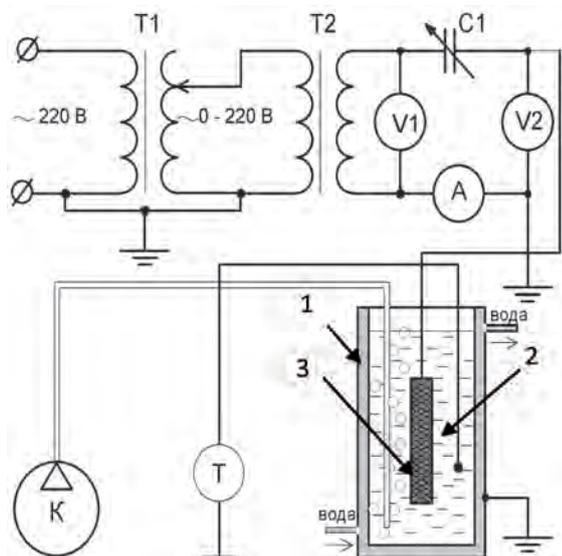


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки:

- К – компрессор; Т – датчик температуры;
- Т1 и Т2 – автотрансформатор и повышающий трансформатор; 1 – ванна; 2 – электролит;
- 3 – оксидируемая деталь

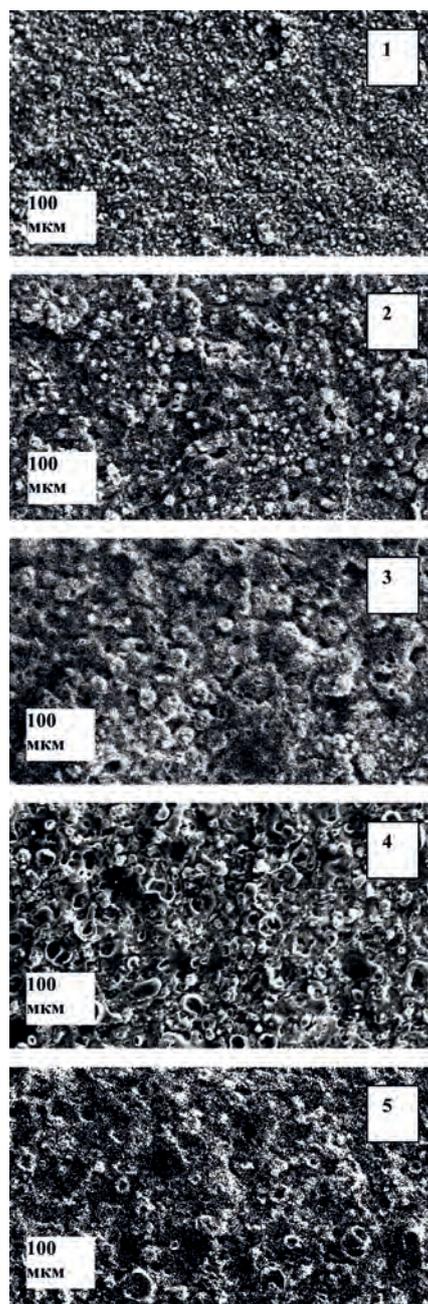


Рисунок 2 – Изменение структуры поверхности в зависимости от времени МДО:
1 – 30 мин; 2 – 60 мин; 3 – 90 мин; 4 – 120 мин;
5 – 150 мин

Источник питания позволяет подавать на оксидируемую деталь заданное напряжение в диапазоне 0–1100 В при токе в нагрузке 0–5 А. В экспериментах для МДО использовались следующие составы электролитов: состав № 1: KOH – 2,1 г/л, Na₂SiO₃ * 9H₂O – 2,8 г/л; состав № 2: KOH – 2,1 г/л,

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – 18 г/л; состав № 3: КОН – 2,1 г/л, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – 40 г/л.

Процесс оксидирования проводился в гальваностатическом режиме (при постоянной плотности тока 8 А/дм²). В ванну загружали 3–5 образцов, время оксидирования варьировалось от 20–300 мин. Образцы для оксидирования изготавливались из алюминиевого провода марки А7Е диаметром 4 мм и длиной 15 см. После оксидирования полученные образцы отмывались от электролита в течение часа в кипящей дистиллированной воде. Перед испытанием на электрическую прочность образцы просушивались при температуре 150° в течение часа.

Напряжение электрического пробоя ($U_{пр}$) оксидных покрытий определялось путем подачи постоянного напряжения (от 0 до 3 кВ) на металл оксидированного образца и электрод диаметром 2 мм с радиусом закругления 1 мм, прижатый к поверхности оксидного слоя. Напряжение пробоя фиксировалось по возникновению тока короткого замыкания источника питания ТВЗ.

По усредненным экспериментальным данным строились зависимости напряжения электрического пробоя в зависимости от времени оксидирования и состава электролита. Исследование морфологии поверхности обработанного алюминиевого сплава проводилось с помощью растрового электронного микроскопа BS-300.

Морфология поверхности оксидированного покрытия. С помощью растрового электронного микроскопа изучается топология поверхности, имеющая значительную шероховатость в широком диапазоне увеличений – от 14 до 5000 крат (раз). Однако особую сложность при проведении исследований в растровом электронном микроскопе представляют диэлектрические слои, например, оксиды. При попадании электрического заряда на их поверхности накапливаются поглощенные электроны из-за отсутствия стекания заряда на землю. В результате этого на поверхности образца появляются заряженные области, которые приводят к искажениям изображения и сильно изменяют вторичную электронную эмиссию. За время воздействия электронного пучка поверхностный заряд постепенно накапливается и достигает величины, при которой происходит разряд вдоль поверхности. После разряда вновь идет накопление заряда на поверхности. Для избегания эффекта разрядки при изучении покрытий из Al_2O_3 использовалась методика напыления медного проводящего слоя. Полученные таким образом микроснимки поверхности оксидного покрытия на алюминии приведены на рисунке 2. Видно, что поверхность покрытия неоднородна, имеет развитый рельеф

и обладает значительной шероховатостью. На ней имеются мелкие частицы и поры. После 30-минутного оксидирования на поверхности образца (рисунок 2,1) наблюдаются шероховатые отложения сферической формы с характерным размером 5–20 мкм. Через час МДО-сферические частицы сплавляются в агрегаты размером 20–50 мкм. Наблюдается пористая структура покрытия. Через полтора часа число пор на поверхности увеличивается, увеличивается и размер оплавленных образований до 30–80 мкм. После двухчасового оксидирования сплавленные агрегаты не различаются, а на поверхности наблюдается большое количество кратеров с центральными отверстиями. Размер кратеров 30–60 мкм. Отверстия в кратерах являются каналами, в которых протекают микродуги, а борта кратеров представляют собой отложения оксида алюминия (корунда). Дальнейшее увеличение времени оксидирования приводит к уменьшению числа кратеров с центральными отверстиями, поверхность приобретает более однородный вид. На поверхности можно различить крупные незаплавленные отверстия, которые образовались в результате перехода режима микродугового оксидирования в дуговой. Дальнейшее увеличение времени микродугового оксидирования является нецелесообразным, так как интенсивные дуговые разряды приводят к увеличению сквозных отверстий и разрушению уже сформированного покрытия.

Электрические свойства оксидных покрытий. Результаты измерения электрической прочности оксидного покрытия показывают достаточно большой разброс значений пробойных напряжений, определенных для одних и тех же образцов в различных точках (таблица 1).

Например, для состава № 1 отклонение локально измеренных пробивных напряжений отличается от среднего (190 В для 20 мин обработки) в диапазоне ± 53 %. Вторым электролитом позволяет получить оксидные покрытия с минимальным отклонением пробивных напряжений от среднего. Для времени обработки 20 минут, отклонение составляет ± 10 %. Для третьего электролита наблюдаются самые большие отклонения для времени обработки – 30 мин, которые составляют величину порядка ± 66 %.

На рисунке 3 показаны зависимости средних пробойных напряжений оксидного слоя от времени МДО для различных составов электролитов. С увеличением времени оксидирования среднее пробойное напряжение линейно увеличивается с 90 до 2500 В, в зависимости от типа электролита. Минимальная скорость увеличения электрической прочности покрытия соответствует электролиту № 1, содержащему 2,4 г/л метасиликата натрия. Скорость увеличения

Таблица 1 – Пробойные напряжения оксидных покрытий

| Состав № 1 | | | | | | | | | |
|------------|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|--------------------|
| T, мин | U _{пр} , В | | | | | | | | U _{пр ср} |
| 20 | 290 | 90 | 160 | 120 | 180 | 180 | 300 | 230 | 190 |
| 40 | 190 | 210 | 260 | 340 | 240 | 270 | 270 | 320 | 255 |
| 60 | 290 | 340 | 300 | 340 | 330 | 300 | 360 | 300 | 325 |
| Состав № 2 | | | | | | | | | |
| T, мин | U _{пр} , В | | | | | | | | U _{пр ср} |
| 20 | 330 | 370 | 340 | 300 | 330 | 360 | 340 | 310 | 330 |
| 40 | 350 | 410 | 360 | 350 | 350 | 410 | 330 | 340 | 360 |
| 300 | 2500 | 2300 | 2100 | 2600 | 2600 | 3000 | 3000 | 2000 | 2360 |
| Состав № 3 | | | | | | | | | |
| T, мин | U _{пр} , В | | | | | | | | U _{пр ср} |
| 30 | 300 | 120 | 320 | 260 | 370 | 240 | 340 | 300 | 305 |
| 60 | 550 | 400 | 420 | 470 | 550 | 350 | 730 | 370 | 490 |
| 240 | 1900 | 1650 | 1800 | 2100 | 2200 | 2000 | 2200 | 1600 | 1915 |

пробойной прочности покрытий, полученных в электролитах № 2 и 3, практически одинакова.

электролите, пробойное напряжение составляет порядка 1200 В.

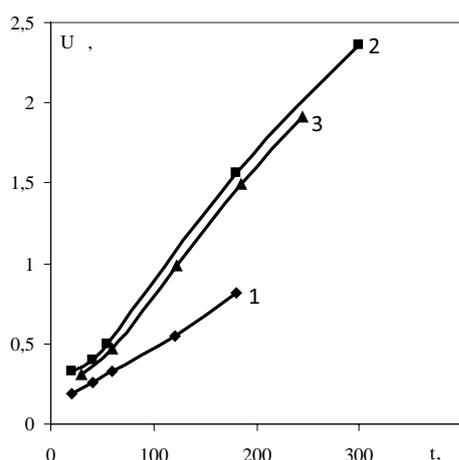


Рисунок 3 – Зависимость среднего напряжения электрического пробоя от времени оксидирования и состава электролита: 1 – электролит №1; 2 – электролит №2; 3 – электролит №3

Для электротехнических целей использования оксидных покрытий основное значение имеет не средняя пробойная прочность, а минимально измеренная. В связи с этим на рисунке 4 приведена зависимость минимальных пробойных прочностей, полученных для трех электролитов. Отмечено, что при одинаковом времени оксидирования (3 часа) наихудшими характеристиками обладает покрытие, полученное в первом электролите. Пробойное напряжение составляет 700 В. Наилучшие показатели получены при оксидировании во втором

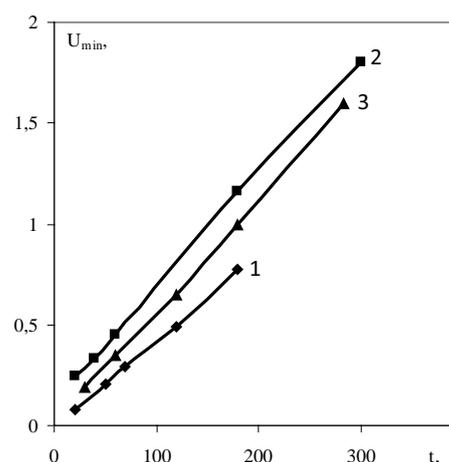


Рисунок 4 – Зависимость минимального напряжения электрического пробоя от времени оксидирования и состава электролита: 1–электролит №1; 2– электролит №2; 3–электролит №3

Выводы. Общее увеличение пробойной прочности независимо от состава электролита определяется следующими причинами: увеличением толщины барьерного и оксидного слоев; уменьшением диаметра пор в оксидном слое. С увеличением времени оксидирования толщина покрытия выравнивается по электроду, и уменьшается разброс величин пробойных напряжений.

Электрофизические свойства оксидных покрытий определяются их составом. Известно, что оксидное покрытие состоит из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,

$\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{13}$ (муллит) и SiO_2 (аморфный). Содержание муллитов в покрытии нелинейно изменяется в зависимости от состава электролита. Возможно, что улучшение пробойной прочности покрытий при увеличении концентрации силиката натрия в электролите, связано с ростом концентрации муллита в оксидном слое. Поэтому в электролите № 2 получают оксидные покрытия с максимальным содержанием муллита.

Таким образом, микродуговое оксидирование позволяет получать оксидные покрытия на алюминии с заданной пробойной прочностью в интервале от 90 до 1800 В. Увеличение времени оксидирования (более 5 часов) позволяет создавать покрытия, которые можно использовать в плазмохимических реакторах на основе барьерного разряда. Разброс электрической прочности одного и того же образца определяется неравномерностью охлаждения электролита и образца, а также несимметричностью подвода тока к поверхности изделия во время МДО. Оптимальным составом электролита для получения оксидного покрытия с максимальной электрической прочностью является $\text{KOH} - 2,1 \text{ г/л}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - 18 \text{ г/л}$. Уменьшение или увеличение содержания силиката натрия в указанном составе приводит к существенному ухудшению электрических свойств покрытий.

Литература

1. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Борисов А.М., Крит Б.Л. Микродуговое оксидирование (обзор) // Приборы. 2001. № 9. С. 13–23.
2. А.С. 526961 СССР, (НОIG 9/24). Способ формирования анодов электрических конденсаторов / Г.А. Марков, Г.В. Маркова. Оpubл. в БИ, 1976, № 32.
3. АС 582894 СССР. Способ изготовления металлической литейной формы / Ю.А. Караник, Г.А. Марков, В.Ф. Минин и др. Оpubл. в БИ, 1977, № 45 (В22D 15/00).
4. АС 657908 СССР. Способ изготовления литейных форм и стержней / Ю.А. Караник, Г.А. Марков, В.Ф. Минин и др. Оpubл. в БИ, 1979, № 15 (В22D 15/00, В22С 9/00).
5. Электрохимические микроплазменные процессы в производстве защитных покрытий // Сб. ИХ СО АН СССР. Новосибирск, 1990. 32 с.
6. Эпельфельд А.В. Композиционные покрытия для защиты от коррозионно-механического разрушения стального оборудования: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МАТИ, 1987. 177 с.
7. Саакиян Л.С., Ефремов А.П., Ропяк Л.Я., Эпельфельд А.В. Применение поверхностного упрочнения алюминиевых сплавов и покрытий для повышения коррозионно-механической стойкости деталей нефтепромышленного оборудования. М.: ВНИИОЭНГ, 1986. 60 с.
8. А.С. СССР 1485670. Способ защиты от сульфидного растрескивания и износа / А.П. Ефремов, Г.А. Марков, Л.Я. Ропяк, Л.С. Саакиян, А.В. Эпельфельд. Зарег. 8.02.89 (С23С 28/00).
9. Ефремов А.П. Коррозионно-механическая прочность алюминиевых сплавов и покрытий в минерализованных сероводородсодержащих средах: Дис. ... докт. техн. наук. М.: НПО "ВИ-АМ", 1992. 333 с.
10. Залялетдинов И.К., Пазухин Ю.Б., Эпельфельд А.В. Модификация поверхности потоками ионов в электролитной плазме // Поверхностный слой, точность, эксплуатационные свойства и надежность деталей машин и приборов. М., 1989. С.82–85.