

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ

С.И. Багаев, А.А. Паршутто, С.Е. Сергеев, И.П. Смягликов

Научно-инженерный центр «Плазмотег» Физико-технического института НАН Беларуси,
220141 Минск, ул. Купревича, 10, itm.plasmoteg@gmail.com

Разработан метод высокого напряжения оксидирования (ВВЭО) алюминия и его сплавов. Установлено, что формируемые слои оксида алюминия имеют толщину до 70 мкм, микротвердость составляет более 8 ГПа, шероховатость 0.1-0.3 мкм и теплопроводность около 3.5 Вт/м·К. Напряжение пробоя оксидированных образцов может достигать 2500 В. Метод ВВЭО обеспечивает высокие физико-механические свойства оксидных пленок и характеризуется низким энергопотреблением, что делает его конкурентно способным среди других методов оксидирования алюминия.

Введение

Электрохимическое оксидирование или анодирование – процесс нанесения оксидной пленки на поверхность металлов, сплавов, полупроводников. Пленка защищает изделие от коррозии, обладает электроизоляционными свойствами, служит хорошим основанием для лакокрасочных покрытий, используется в декоративных целях. Оксидная пленка может быть выращена на различных металлах: алюминии, ниобии, тантале, титане, цирконии и т.д. Для каждого из этих металлов существуют свои условия проведения процесса. Толщина и свойства пленки зависят от конкретного металла. Алюминий уникален в своем роде, так как в дополнение к тонкому оксидному слою, сплавы алюминия в определенных кислотных электролитах образуют толстые оксидные пленки, имеющие высокопористую структуру.

Большинство существующих технологий используют при оксидировании алюминия и его сплавов постоянный или импульсный ток с длительностью импульса в несколько миллисекунд. Данные процессы позволяют формировать пленки оксида алюминия толщиной в 20 мкм приблизительно за 60 мин [1, 2].

Наиболее популярным и широко исследуемым методом оксидирования является микродуговое оксидирование (МДО) [3, 4]. МДО можно проводить на постоянном и переменном токах. На постоянном токе необходимо повышать напряжение с течением времени, так как в зону разряда не привносятся дополнительные электроны, но по этой же причине процесс МДО, осуществляемый на постоянном токе занимает более длительное время. При использовании переменного тока на отрицательной полуволне в зону разряда вносятся дополнительные электроны, которые увеличивают разрядный ток и повышают температуру в зоне разряда, что способствует формированию высоко-температурных модификаций оксида Al_2O_3 с высокой микротвердостью (до 21 ГПа). Однако это может так же быть причиной начала разрушительного дугового процесса [5].

Основными недостатками МДО являются:

– высокое энергопотребление, так как при получении толстых покрытий применяется либо большая плотность переменного тока, либо увеличенная длительность процесса, что

значительно снижает экономическую эффективность данного метода;

– сложность получения гладких и равномерных, с требуемыми толщиной и функциональными свойствами, покрытий на всю или заданную поверхность изделий сложной геометрической формы.

В последнее время всё чаще рекомендуется использовать при анодировании импульсную подачу тока [6]. Подобная схема дает особые преимущества в случаях, когда требуется использование тока высокой плотности или при обработке сплавов с высоким содержанием меди. Покрытия, полученные при анодировании с использованием импульсного тока, обладают повышенной коррозионной стойкостью и сопротивлением истиранию. На практике подобные источники тока позволяют применять ток большей плотности без риска разрушения формируемого оксидного слоя. Разрушение в данном случае означает неконтролируемый разрыв, возникновение микродуг, и растворение покрытия, вызванное высокой локальной температурой электролита и большим электрическим током, и может представлять большую проблему при осуществлении таких процессов, как твердое анодирование. Разрушение происходит тогда, когда становится возможным локализованное нагревание. Оно начинается, когда напряжение элемента достигает критического значения, которое зависит от типа, состава и температуры электролита. Пороговая толщина пленки и время анодирования, при которых происходит разрушение, снижаются при использовании тока более высокой плотности [7].

Экспериментальные результаты

Нами разработаны технология и источник питания, предназначенные для проведения высоковольтного электрохимического оксидирования при импульсно-периодическом напряжении 200–500 В. Частота следования импульсов длительностью 1–3 мс составляет 100–300 Гц. Это позволяет получать твердые, износостойкие пленки оксида алюминия толщиной до 70 мкм. Следует заметить, что высокое напряжение за счет импульсной подачи энергии не приводит к возникновению разрушения покрытия, как это происходит при

использовании иных технологий, а также обеспечивает подавление возникновения микродуг. В таблице приведены сравнительные

характеристики наиболее популярных методов оксидирования.

Таблица — Сравнение свойств оксидированного алюминия в зависимости от метода получения

	Высоковольтное электрохимическое оксидирование (ВВЭО)	МДО	Твердое анодирование	Электрохимическое оксидирование
Максимальная толщина покрытия, мкм	70	200	60	50
Время обработки, мин	90	120	120	120
Микротвердость, ГПа	8	21	4.6	3.6
Коррозионная стойкость, ч	1200	2000	1000	500
Энергозатраты, кВт/ч	0.26	4.6	0.3	0.12

Использование высокого анодного импульсного напряжения при формировании оксидного слоя позволяет получить пленки микротвердостью более 8 ГПа, с пробивным напряжением до 2500 В. Скорость роста пленки составляет 1–1.5 мкм/мин. Кроме того, повышенное напряжение формирования оксидной пленки приводит к уменьшению размера и количества пор в покрытии, что позволяет достигнуть коэффициента теплопроводности оксида алюминия 3.5 Вт/м·К. На рисунке представлена морфология поверхности оксидных пленок полученных различными методами.

Как видно из рисунка, поверхность алюмооксидной керамики, сформированной методом ВВЭО, характеризуется глобулярной плотной структурой с малым количеством пор и низкой шероховатостью (0.1–0.3 мкм). На поверхности присутствуют микронеровности различной природы, при этом поверхность равномерная, без провалов и выступов. Поры в покрытии расположенные хаотично, не образуют четко выраженную матрицу. Размеры пор от 3 до 10 нм, расстояние между порами от 5 нм до 1 мкм. При формировании методом МДО поверхность получается более шероховатая с порами диаметром до 3 мкм.

Заключение

Таким образом, разработанный метод высоковольтного электрохимического оксидирования можно эффективно использовать для формирования оксидных слоев толщиной до 70 мкм с пробивным напряжением до 2500 В на поверхности алюминия и его сплавов. Показано, что шероховатость оксидированных слоев составляет 0.1–0.3 мкм, микротвердость превышает 8 ГПа, а теплопроводность достигает 3.5 Вт/м·К. Метод ВВЭО обеспечивает высокие физико-механические свойства оксидных пленок и характеризуется низким энергопотреблением, что делает его конкурентно способным среди других методов оксидирования алюминия.

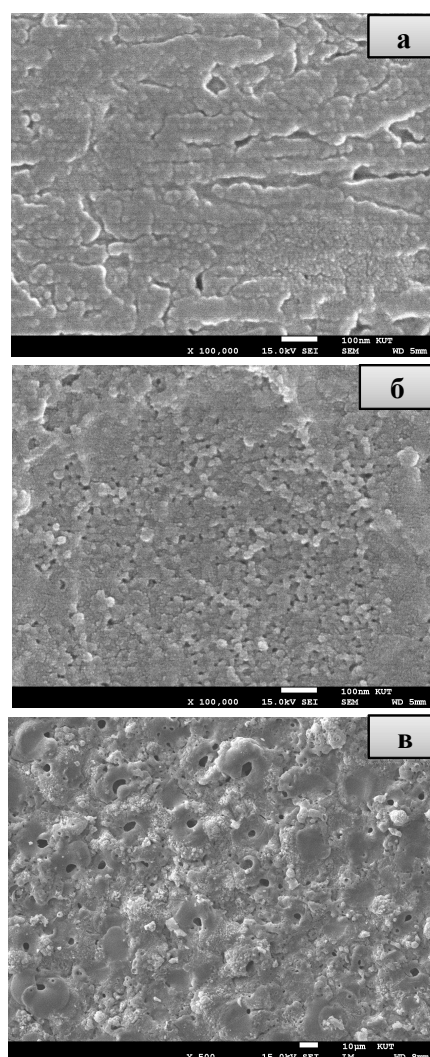


Рис. Морфология поверхности оксидированного алюминия, полученного методами ВВЭО (а), электрохимического оксидирования (б) и МДО (в)

Список литературы

1. Богрякова Е.В., Федорова Е.А. Сравнительный анализ оксидных покрытий на сплаве Д16 при микродуговом и электрохимическом оксидировании // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50, вып. 11. – С. 120–122.
2. Juhl A. Deacon, Burfelt K. and Welding P. // Pulse Anodizing in an Existing Anodizing Line. – AAC, Atlanta. – 2004.
3. Ракоч А.Г., Бардин И.В. Микродуговое оксидирование легких сплавов // Металлургия. – 2010. – № 6. – С. 58–61.
4. Гордиенко П.С. О кинетике образования МДО-покрытий на сплавах алюминия/ Защита металлов // 1990. – Т. 6, № 3. – С. 467–470.
5. Ракоч А.Г., Хохлов В.В., Баутин В.А. и др. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом // Защита металлов. – 2006. – Т. 42, № 2. – С. 173–184.
6. Lee Woo, Scholz Roland, Gosele Ulrich. A Continuous Process for Structurally Well-Defined Al_2O_3 Nanotubes Based on Pulse Anodization of Aluminum // Nano letters. – 2008. – V. 8, № 8, – P. 2155–2160.
7. Паршута А.А., Багаев С.И., Паршута А.Э. и др. // VI междунар. науч.-техн. конф. "Современные методы и технологии создания и обработки материалов". – Минск, 2011. – Кн. 2. – С. 294–298.

PROSPECTS OF HIGH VOLTAGE ELECTROCHEMICAL OXIDIZING OF ALUMINIUM

S.I. Bagaev, A.A. Parshuto, S.E. Sergeenko, I.P. Smyaglikov
 "PLASMOTEG" Science and Engineering Center of *Physical Technical Institute of NAS of Belarus*,
 220141 Minsk, 10 Kuprevich Str., Ltm.plasmoteg@gmail.com

The method of High Voltage Electrochemical Oxidation (HVEO) of aluminium and its alloys has been developed. It was found that obtained aluminium oxide layers have thickness up to 70 μm , microhardness is over 8 GPa, surface roughness of 0.1–0.3 μm and thermal conductivity is about 3.5 W/m·K. A breakdown voltage of oxidized samples can reach 2500 V. The HVEO technique provides high physical and mechanical properties of oxide coatings. It is characterized by a low power consumption that makes it competitive among other methods of aluminum oxidizing.