

УДК 621.794.61 : 621.747.02

В. А. ТОМИЛО¹, Ю. В. СОКОЛОВ², А. А. ПАРШУТО¹

**ВЫСОКОВОЛЬТНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ СПЛАВА
АЛЮМИНИЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ
ОБРАБОТКОЙ ПОВЕРХНОСТИ**

¹Физико-технический институт НАН Беларуси,

²Белорусский национальный технический университет

(Поступила в редакцию 29.08.2012)

Электрохимическое оксидирование (анодирование) – процесс нанесения оксидной пленки на поверхность металлов, сплавов, полупроводников. Пленка защищает изделие от коррозии, обладает электроизоляционными свойствами, служит хорошей основой для лакокрасочных покрытий, используется в декоративных целях. Оксидная пленка может быть выращена на различных металлах (например, алюминии, ниобии, тантале, титане, цирконии и т. д.), для каждого из них существуют особые условия проведения процесса. Толщина и свойства пленки зависят от конкретного металла. Алюминий уникален в своем роде, так как в дополнение к тонкому оксидному слою его сплавы в определенных кислотных электролитах образуют толстые оксидные пленки, имеющие высокопористую структуру [1].

Согласно физико-геометрической модели Келлера, в первые секунды анодирования на алюминии образуется барьерный слой, формирующийся в активных центрах на поверхности металла. Из зародышей активных центров вырастают полусферические линзообразные микроячейки. При соприкосновении центральной ячейки с шестью окружающими ячейками образуется гексагональная призма с полусферой в основании. Под влиянием локальных воздействий ионов электролита в барьерном слое зарождаются поры (в центре ячеек), число которых обратно пропорционально напряжению. В поре толщина барьерного слоя уменьшается и, как следствие, увеличивается напряженность электрического поля. При этом возрастают значения плотности ионного тока и скорости оксидирования. Поскольку также повышается и температура в поровом канале, способствующая вытравливанию поры, то наступает динамическое равновесие и толщина барьерного слоя остается практически неизменной [2].

Перспективный метод высоковольтного электрохимического оксидирования позиционируется как переходный процесс между классическим и микродуговым оксидированием. Данный процесс основан на использовании системы управления источником питания и системы преобразования первичной обработки информации для предотвращения формирования дугowych разрядов.

Перед анодированием, деталь должна пройти предварительные стадии обработки поверхности. Качество предварительной обработки во многом определяет будущие свойства анодного покрытия. Химическая подготовка деталей из алюминия включает такие операции, как обезжиривание, травление, осветление. Качество очистки поверхности изделий определяется в равной степени тремя факторами: составом раствора, температурой и временем обработки. Это означает, что при переходе на низкотемпературное обезжиривание и травление необходимо повысить интенсивность данных факторов, т. е. усилить эффективность раствора (например, путем введения в раствор сильного поверхностно-активного вещества, увеличения механического воздействия и продолжительности процесса). В подготовке поверхности существенную роль играет промывка деталей, которая является важной операцией в технологическом процессе гальванического производства. Недостаточная промывка может привести к браку покрытий.

Цель данной работы – замена многостадийных, трудоемких подготовительных операций обработки поверхности деталей перед процессом высоковольтного электрохимического оксидирования электролитно-плазменной обработкой применительно к изготовлению печатных плат на металлической основе.

В качестве образцов использовали плоские прямоугольные пластины из алюминиевого сплава АМг2 (ГОСТ 4784–97) общей площадью 1 дм². Первой стадией предварительной подготовки является обезжиривание в водном растворе тринатрийфосфата и карбоната натрия при концентрации компонентов 4% и температуре процесса 50–60 °С. Травление проводили в водном 10%-ном растворе гидроксида натрия при температуре 15–25 °С в течение 10 мин. Последующее осветление осуществляли в растворе азотной кислоты концентрацией 40 мас.% в течение 30–40 с с окончательной промывкой в холодной проточной воде.

Для проведения высоковольтного электрохимического оксидирования применяли водный раствор щавелевой кислоты с концентрацией 40 г/л и добавкой метасиликата натрия, концентрация которого варьировалась от 1 до 10 г/л. Процесс протекал при температуре в диапазоне от 1 до 25 °С. Детали обрабатывали в гальваностатическом импульсном анодном режиме при плотностях тока 1–5 А/дм². Зависимости среднего значения рабочего напряжения от плотности тока и времени обработки представлены на рис. 1. При плотности тока 1 А/дм² напряжение увеличивается до 70 В, а при плотности тока 3 А/дм² напряжение увеличивается до 80 В при времени обработки 0,65 ч. Следует отметить, что среднее рабочее напряжение не отражает истинную картину процесса, так как при оксидировании реализуется импульсный режим обработки, а максимальное напряжение в импульсе достигает 460–520 В в зависимости от плотности тока обработки.

Характерно, что при увеличении плотности тока до 5 А/дм² рабочее напряжение снижается после обработки в течение 0,3 ч. Последнее связано с тем, что с повышением плотности тока увеличиваются скорость роста слоев оксида алюминия и энергия импульса. [3].

В результате проведения высоковольтного электрохимического оксидирования получали равномерные пленки алюмооксидной керамики с параметром шероховатости *Ra* в диапазоне 0,279–0,235 мкм. Микротвердость оксидов достигает 610 НВ. Пробивное напряжение пленок алюмооксидной керамики не ниже 1300 В. Максимальное значение пробивного напряжения оксидной пленки наблюдается при плотности тока оксидирования 3 А/дм², что связано с толщиной оксидной пленки и большей однородностью поверхности.

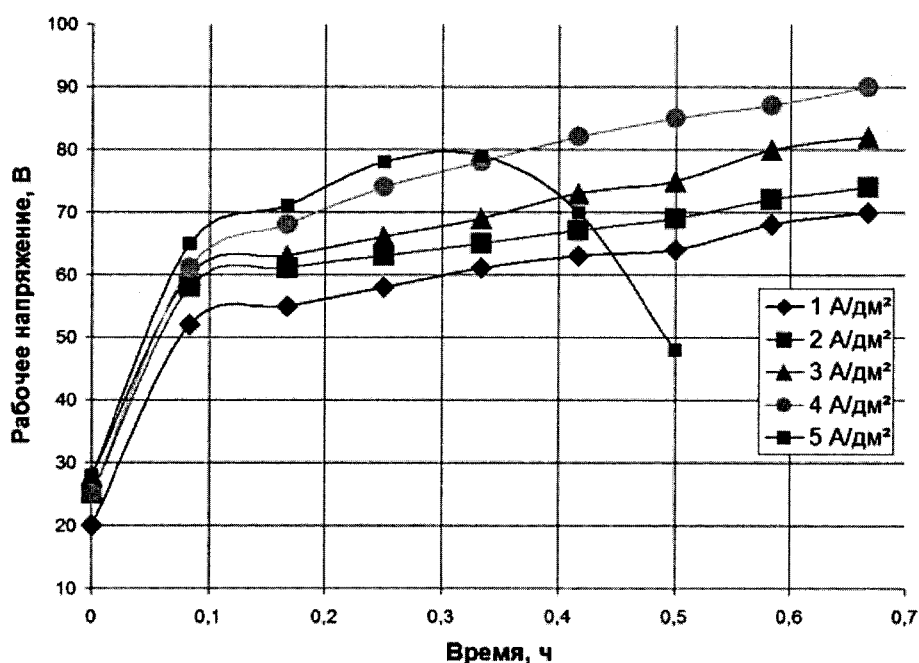


Рис. 1. Изменение рабочего напряжения с течением времени в зависимости от плотности тока обработки

На рис. 2 приведены фотографии, позволяющие визуально проследить за изменением толщины оксидной пленки в зависимости от плотности тока обработки, а на рис. 3 – графическая иллюстрация этой зависимости. При плотности тока 1 А/дм^2 толщина пленки составляет примерно 37 мкм (рис. 3). По мере повышения плотности тока толщина пленки возрастает до 39 и 44 мкм при плотности тока 2 и 3 А/дм^2 соответственно. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к снижению толщины оксидной пленки до 40 и 38 мкм .

Спад кривой после достижения экстремума объясняется повышением температуры на границе электролит – оксидный слой. С увеличением температуры вблизи поверхности раздела фаз химическая активность электролита возрастает, скорость травления алюмооксидной керамики травящим компонентом (щавелевой кислотой) увеличивается. В результате растут количество пор и величина их диаметра.

Основным дефектом пленок алюмооксидной керамики, получаемых с помощью высоковольтного электрохимического оксидирования, является образование неконтролируемых микроразрядов, называемых пятнами прожогов. Число образующихся дефектов зависит от плотности тока и качества исходного материала. Наличие заусенцев, высокая шероховатость и дефектность поверхности материала основы также увеличивают риск возникновения прожогов в процессе формирования пленок алюмооксидной керамики.

Повышение качества поверхности материала основы может быть достигнуто при использовании технологии электролитно-плазменной обработки для предварительной подготовки алюминиевых образцов вместо химической обработки. Преимущества электролитно-плазменной обработки – высокая скорость процесса, снижение параметра шероховатости Ra обрабатываемого материала, удаление дефектов поверхности материала.

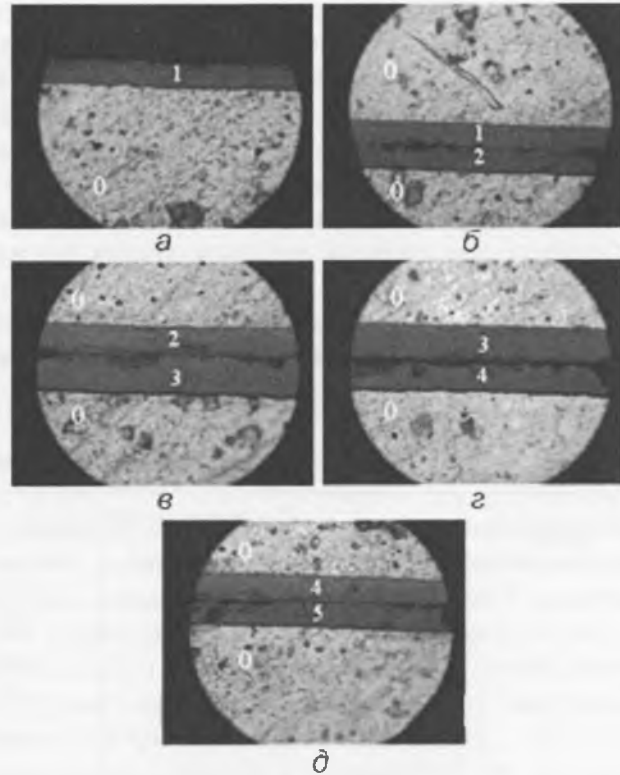


Рис. 2. Толщина оксидной пленки ($\times 500$); а – плотность тока 1 А/дм^2 , б – плотность тока 1 и 2 А/дм^2 , в – плотность тока 2 и 3 А/дм^2 , г – плотность тока 3 и 4 А/дм^2 , д – плотность тока 4 и 5 А/дм^2 ; 1, 2, 3, 4, 5 – оксидная пленка; О – металлическая основа

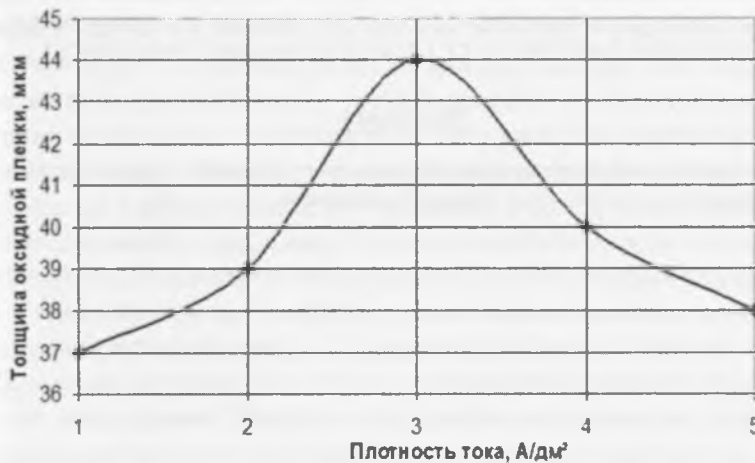


Рис. 3. Зависимость толщины оксидной пленки от плотности тока высоковольтного электрохимического оксидирования

Электролитно-плазменную обработку алюминиевых образцов проводили в электролите с концентрацией компонентов (щавелевая кислота и ионы хлора) до 3 мас.%. Температура электролита 60–90 °С, напряжение процесса 260–300 В, время обработки 1–3 мин. После электролитно-плазменной обработки алюминиевые образцы промывали в проточной воде с последующим переносом в электролитическую ванну для проведения высоковольтного электрохимического оксидирования при тех же значениях плотности тока, что и после химической обработки.

Закономерность в изменении толщины оксидной пленки от плотности тока сохраняется. Максимальное значение толщины пленки, как и после химической обработки, достигается при плотности тока 3 А/дм² и составляет примерно 40 мкм. Однако параметр шероховатости *Ra* алюмооксидной керамики после электролитно-плазменной обработки основы снижается до 0,174–0,152 мкм, а микротвердость пленки несколько возрастает, достигая 820 НВ против 610 НВ после химической обработки (таблица).

Свойства пленок алюмооксидной керамики

Плотность тока, А/дм ²	Химическая подготовка			Электролитно-плазменная обработка		
	Параметр шероховатости <i>Ra</i> , мкм	Микротвердость, 0,02 НВ	Напряжение пробоя, В	Параметр шероховатости <i>Ra</i> , мкм	Микротвердость, 0,02 НВ	Напряжение пробоя, В
1	0,279	610	1384	0,152	820	1413
2	0,277	589	1403	0,174	750	1443
3	0,262	584	1535	0,174	610	1565
4	0,235	537	1467	0,241	530	1478
5	0,248	512	1356	0,255	520	1366

Таким образом, применение электролитно-плазменной обработки позволяет повысить физико-механические свойства слоев алюмооксидной керамики, сократить время обработки материала-основы перед высоковольтным электрохимическим оксидированием, применительно к изготовлению заготовок печатных плат с высоким значением напряжения пробоя.

Литература

1. Хенли В. Ф. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов / Пер. с англ.: Под ред. В. С. Синявского. М., 1986., С. 14–39.
2. Богоявленский А. Ф В. кн.: Анодная защита металлов. М., 1964. С. 22–27.
3. Паршута А. А., Багаев С. И., Паршута А. Э. и др. // VI междунар. науч.-техн. конф. «Современные методы и технологии создания и обработки материалов». Мн. 2011. Кн. 2. С 294–298.

V. A. TOMILO, Yu. V. SOKOLOV, A. A. PARSHUTA

HIGH-VOLTAGE ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF ALUMINIUM ALLOY WITH PRELIMINARY ELECTROLYTIC-PLASMA TREATMENT

Summary

The authors propose to use electrolytic-plasma polishing as a pretreatment for increase the mechanical properties and quality of alumo-oxide ceramics and elimination of chemical pretreatment.