

Ю.В. СОКОЛОВ, д-р техн. наук (БНТУ)
В.А. КУКАРЕКО, д-р физ.-мат. наук (ОИМ НАНБ)
А.А. ПАРШУТО (ФТИ НАНБ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Нанесение оксидных пленок на металлы и сплавы обычно осуществляется методами микродугового оксидирования (МДО) [1], анодирования в тлеющем разряде [2], плазменно-электролитического анодирования [3], анодирования в водных растворах электролитов [4]. Вместе с тем, каждый из названных методов имеет ограничения, не позволяющие в полной мере использовать их, например, в электронной промышленности для получения заготовок печатных плат на алюминиевой подложке с высоким напряжением пробоя.

Перспективным в направлении повышения электротехнических свойств металлоизделий электронной промышленности является процесс высоковольтного электрохимического оксидирования (ВВЭО) [5].

Цель работы – исследовать процесс ВВЭО и свойства оксидных пленок применительно к изготовлению заготовок печатных плат и изделий светодиодной техники.

В качестве материала для исследования выбраны пластины из алюминиевого сплава АМг2 (ГОСТ 4784-97).

Микроструктуру, фазовый состав покрытий изучали посредством металлографического и рентгеноструктурного анализа.

Для металлографического анализа использовали микроскоп МИИ завода-изготовителя «ПЛАНАР». Изображение структуры фиксировали с помощью камеры Canon Power Shot A620. Приготовленные шлифы подвергали травлению в 10-процентном растворе едкого натра с последующим осветлением в разбавленной азотной кислоте. Структуру (толщину оксидной пленки) исследовали при увеличении 500 раз.

Исследование структуры и фазового состава образцов проводилось с помощью методов рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М. Съёмки проводили в монохроматизированном CoK_α излучении ($U = 30$ кВ, $I = 15$ мА) в режиме сканирования с фиксированным временем счета 15 с на точку. Шаг сканирования – 0,1 градуса. Физическое уширение дифракционных линий определялось методом аппроксимации. Значение среднего межатомного расстояния R_1 для аморфной фазы оценивалось с помощью выражения Эренфеста [6].

Для оценки физико-механических свойств оксидных пленок использовали методы измерений параметра шероховатости (R_a , мкм), микротвердости и напряжения пробоя пленок.

Измерения параметра шероховатости проводили с помощью измерителя шероховатости MarSurf PS1. Диапазон измерения: 350 мкм/180 мкм/90 мкм.

Микротвердость по глубине слоя измеряли на приборе ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 9450-76 [7]. В полированную поверхность образцов вдавливали алмазную пирамидку с углом при вершине 136° при нагрузке 20 г (0,196 Н), приложенной в течение 15 с.

Измерение напряжения пробоя осуществляли в соответствии со стандартными операционными процедурами, разработанными на основе стандарта ASTM D-149-97A. Условие испытаний – переменное напряжение, частота тока 50–60 Гц, температура 25 ± 6 °С, точность измерения напряжения ± 5 %. Время отклика измерительной системы не более 1 % от полной временной шкалы при любой скорости повышения напряжения. Пробой оксидного слоя происходил в интервале времени 10–20 с. Измерение проводили в различных точках образца – в центре и по углам пластины.

На всех этапах исследований проводили статистическую обработку полученных результатов [8].

Для проведения процесса ВВЭО использовали водный раствор щавелевой кислоты ($\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$) и метасиликата натрия (Na_2SiO_3). Добавки метасиликата натрия увеличивают срок эксплуатации электролита за счет связывания свободных ионов алюминия в растворе, а также препятствуют пенообразованию в электролите и облегчают удаление выделяющихся на электродах взрывоопасных газов. Повышение содержания метасиликата натрия более 10 г/л сказывается на свойствах оксидной пленки. Анион кремневой кислоты внедря-

ется в состав растущей пленки оксида алюминия, в результате чего образуется кианит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Снижение концентрации метасиликата натрия менее 1 г/л не оказывает эмульгирующего воздействия. Щавелевая кислота, как ингредиент электролита, слабо растворяет оксидную пленку. Последнее обеспечивает рост толщины оксидного слоя пропорционально продолжительности процесса.

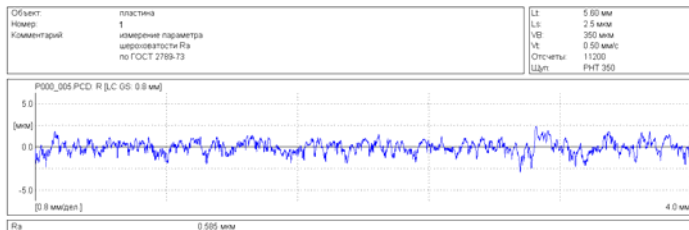
Процесс оксидирования осуществлялся с использованием блока управления источника питания, разработанного в НИЦ «Плазмотег» ФТИ НАН Беларуси [9] и устройства для высоковольтного оксидирования изделий [10]. Образцы обрабатывали в гальваностатическом импульсном анодном режиме при плотностях тока 1–5 А/дм² и времени 0,65 ч.

Перед анодированием проводилась предварительная обработка поверхности детали. Химическая подготовка деталей из алюминия включала следующие операции в водных растворах: обезжиривание (гидроокись натрия 40 г/л, кальцинированная сода 100 г/л, ПАВ), травление (гидроокись натрия 10 %), осветление (азотная кислота 20 %). После каждой операции проводилась промывка в воде. Плотность тока при обработке составляла 1, 3, 4 и 5 А/дм². В зависимости от плотности тока при обработке толщина оксидной пленки изменялась от 37–38 мкм (при плотностях тока 1 и 5 А/дм²) до 44 мкм при плотности тока 3 А/дм² [11].

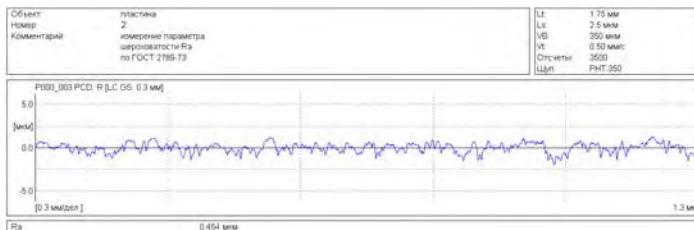
Уменьшение толщины пленки при переходе через экстремум (3 А/дм²) объясняется повышением температуры на границе электролит-оксидный слой. С увеличением температуры вблизи поверхности раздела фаз химическая активность электролита возрастает и скорость травления алюмооксидной керамики активным компонентом электролита (щавелевой кислотой) увеличивается.

На рисунке 1 приведены характерные профилограммы поверхности основы образцов и оксидных пленок, а на рисунке 2 – зависимость параметра шероховатости Ra от плотности тока обработки.

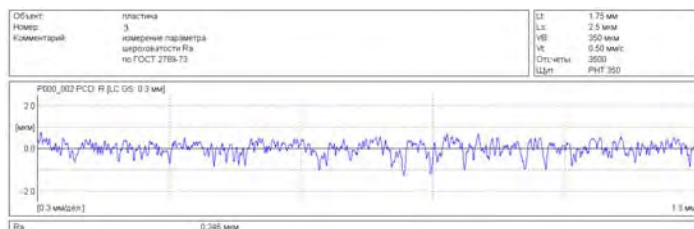
Анализ результатов свидетельствует о корреляции параметра Ra с толщиной оксидной пленки и плотностью тока обработки. В частности, с увеличением плотности тока ВВЭО скорость роста пленки возрастает. При этом выделяется больше энергии, что сопровождается локальным разогревом поверхностных слоев фаз.



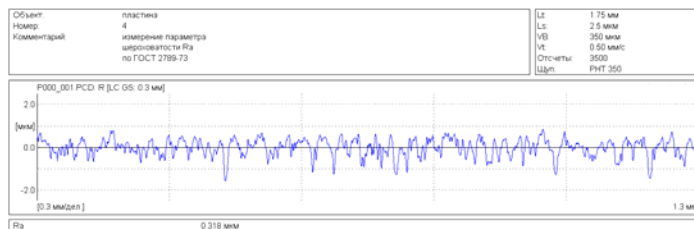
а



б



в



г

Рисунок 1 – Профилограммы поверхности основы (а) и образцов оксидных пленок, полученных при различных плотностях тока обработки: 1 А/дм² (б), 3 А/дм² (в), 4 А/дм² (г)

Максимальная толщина пленки достигается в результате обработки с плотностью тока $I = 3 \text{ А/дм}^2$. При достижении плотностей тока 4 А/дм^2 и 5 А/дм^2 возникают точечные пробои оксидной пленки, поверхность пленки становится рыхлой за счет повышения температуры и активности электролита. Параметр шероховатости пленки возрастает (рисунок 2).

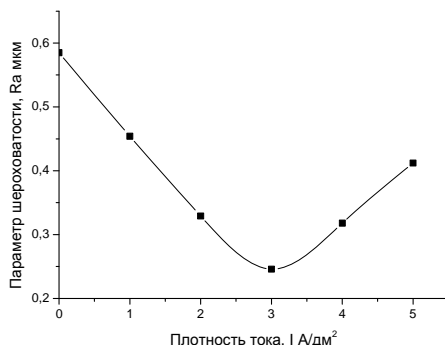
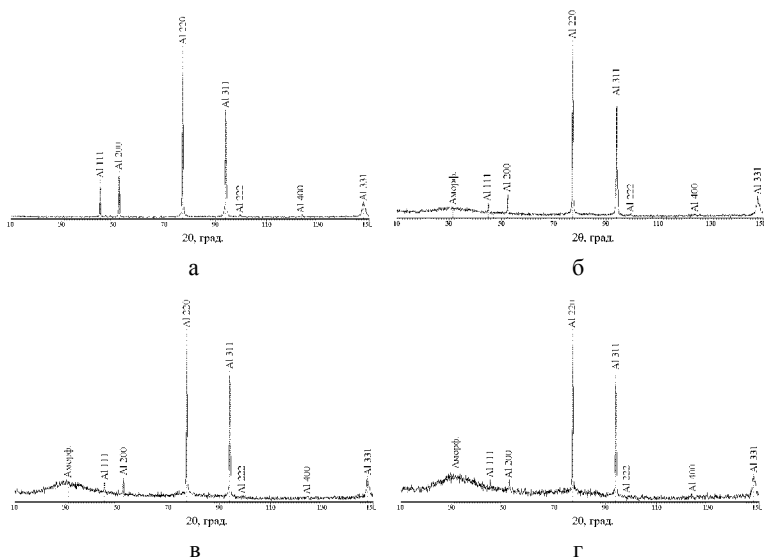


Рисунок 2 – Зависимость параметра шероховатости Ra образцов от плотности тока I обработки

На рисунке 3 приведены фрагменты рентгеновских дифрактограмм, полученных от поверхностных слоев образцов исходного алюминиевого сплава, а также после его оксидирования по различным режимам.

В исходном состоянии сплав основы (АМг2) содержит твердый раствор магния в алюминии (рисунок 3, а). В результате оксидирования по различным режимам на поверхности алюминиевого сплава образуется тонкая аморфная пленка разной толщины.

Рентгеновских дифракционных линий от кристаллических фаз оксидов алюминия на дифрактограммах не регистрируется. При этом интенсивность дифракционных линий от алюминиевого сплава снижается за счет поглощения рентгеновских лучей оксидной пленкой. С увеличением толщины пленки степень поглощения лучей возрастает (рисунок 3, б–г). Таким образом, можно полагать, что в процессе ВВЭО на поверхности алюминиевого сплава формируется оксидная пленка с аморфной структурой.



а – исходное состояние; б – плотность тока 1 А/дм²;
 в – плотность тока 2 А/дм²; г – плотность тока 3 А/дм²

Рисунок 3 – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм образцов в исходном состоянии и после оксидирования

С увеличением плотности тока высоковольтного электрохимического оксидирования доля аморфной фазы на поверхности сплава возрастает (рисунок 3). Об этом свидетельствует увеличение отношения $\sum I_{\text{аморф}}/\sum I_{\text{Al}}$, характеризующего соотношение интегральных интенсивностей линий аморфной фазы и дифракционных линий алюминиевой матричной фазы (таблица). Необходимо отметить, что при плотности тока 3 А/дм², обеспечивающей максимальную толщину оксидированного слоя, обнаруживается существенное снижение величины среднего межатомного расстояния R_1 для аморфного оксидного слоя. Последнее указывает на уменьшение среднего межатомного расстояния в аморфной пленке оксида вследствие увеличения плотности заполнения атомами кислорода пор в хаотической плотноупакованной структуре Бернала [12, 13].

Таблица – Структурные параметры аморфной фазы, сформированной после различных режимов оксидирования

Плотность тока, А/дм ²	R ₁ , нм	β, рад.	$\Sigma I_{\text{аморф}}/\Sigma I_{\text{Al}}$
1	0,408	0,28	0,62
2	0,412	0,30	2,13
3	0,395	0,34	3,76

Возрастание величины физического уширения дифракционной линии от аморфной фазы с увеличением плотности тока обработки может быть связано с увеличением неоднородности химического состава аморфной оксидной пленки [14]. Косвенным подтверждением изменения элементного состава оксидов по толщине оксидной пленки могут служить данные, полученные при измерении микротвердости по краю и по центру оксидной пленки. При всех значениях плотности тока обработки микротвердость по центру пленки ниже и составляет 450–500 НВ, тогда как по краю пленки достигает 550–600 НВ.

Результаты измерения напряжения пробоя оксидной пленки в зависимости от плотности тока обработки представлены на рисунке 4.

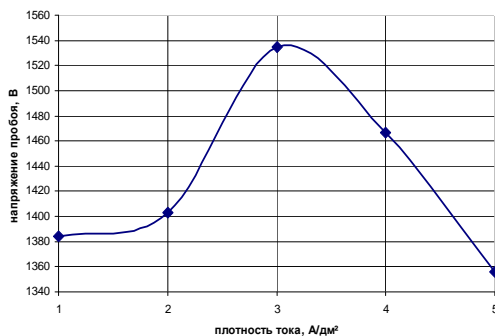


Рисунок 4 – Зависимость напряжения пробоя от плотности тока

Видно, что максимальное значение напряжения пробоя достигается при плотности тока обработки 3 А/дм². Это обусловлено повышенной толщиной оксидной пленки, большей ее однородностью и высокой плотностью заполнения пор аморфной структуры.

Следует отметить, что напряжение пробоя для оксидных пленок соизмеримой толщины, полученных электрохимическим анодированием при постоянном токе на сплаве АМг2 составляет от 600 до 800 В.

Результатом проведенных исследований явилась разработка технологии высоковольтного электрохимического оксидирования в конкретном составе электролита применительно к изготовлению заготовок печатных плат на алюминиевой подложке и изделий светодиодной техники.

Литература

1. Тихоненко, В.В. Метод микродугового оксидирования / В.В. Тихоненко, А.М. Шкилько // Вост.-Европ. журн. передовых технологий . – 2012. – № 2/13. – С. 13–18.

2. Микроплазменные электрохимические процессы / В.И. Белеванцев [и др.] // Обзор. Защита металлов. – 1998. – Т. 34, № 5. – С. 449–484

3. Аверьянов, Е.Е. Справочник по анодированию / Е.Е. Аверьянов. – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.

4. Хенли, В.Ф. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов / В.Ф. Хенли. – Пер. с англ.; под ред. Синявского В.С. – М.: Металлургия, 1986. – С. 14–39.

5. Перспективы промышленного использования высоковольтного электрохимического оксидирования / Ю.В. Соколов [и др.] // Наука, образованию, производству, экономике: материалы девятой Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 12–14 июля 2011 г. / БНТУ. – Минск, 2011. – Т. 1. – С. 338.

6. Скрышевский, А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / А.Ф. Скрышевский. – М.: Высш. школа, 1980. – 328 с.

7. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников: ГОСТ 9450-76. – Введ. 09.01.76. – СССР Гос. ком. стандартов Совета Министров СССР: Изд. стандартов, 1976. – 33 с.

8. Степанов, М.Н. Статистическая обработка результатов испытаний / М.Н. Степанов. – М.: Машиностроение, 1972. – 215 с.

9. Разработка источника питания для высоковольтного электрохимического оксидирования. Высоковольтное оксидирование ок-

сидных пленок алюминия / Н.М. Чекан [и др.] // Наука, образованию, производству, экономике: материалы девятой Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 12–14 июля 2011 г. / БНТУ. – Минск, 2011. – Т. 1. – С. 326.

10. Устройство для высоковольтного оксидирования изделий из алюминия и алюминиевых сплавов: пат. 9520 Респ. Беларусь, МПК C25F7/00 / В.А. Томило, И.Л. Поболь, Ю.В. Соколов, А.А. Паршутто, А.Э. Паршутто, В.А. Хлебцевич ; заявитель БНТУ. – № и 20121112; заявл. 17.12.2012; опубл. 30.08.2013 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2013. – № 4. – С. 232–233.

11. Томило, В.А. Высоковольтное электрохимическое оксидирование алюминия с предварительной электролитно-плазменной обработкой поверхности / В.А. Томило, Ю.В. Соколов, А.А. Паршутто // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. физ.-тех. навук. – 2013. – № 2. – С. 25–27.

12. Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимо. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.

13. Bennet, С.Н. Role of composition in metallic glass formation / С.Н. Bennet, D.E. Polk, D. Turnbull // Acta Metal. – 1971. – V. 19, № 12. – P. 1295–1298.

14. Фазовое расслоение и кристаллизация в аморфном сплаве Ni70Mo10P20 / Г.Е. Абросимова [и др.] // Физика твердого тела. – 1998. – Вып. 40(9). – С. 1577–1584.

УДК 621.762

В.Г. ЩЕРБАКОВ (БНТУ)

СНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ДИФфуЗИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ С ПОМОЩЬЮ ИНДУКЦИОННОЙ НАПЛАВКИ*

Введение. В настоящее время широкое распространение получили ДЛ сплавы для получения защитных покрытий высокотемпературными способами обработки [1–6]. Использование отходов мелкодисперсных материалов из стальных, чугунных и легирован-