

Оценка технологических возможностей формирования электроизоляционных покрытий на сплаве АК6 методом микродугового оксидирования

Ю. Г. Гуцаленко, *Е. К. Севидова, И. И. Степанова

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, 61002, Украина, *e-mail: grinko@kpi.kharkov.ua

Поступила 25.04.2018

После доработки 12.11.2018

Принята к публикации 12.11.2018

Проведена оценка диэлектрических свойств покрытий на сплаве АК6, сформированных методом микродугового оксидирования по двум электрическим режимам в щелочно-силикатных электролитах. Показано, что оба режима – гальваностатический (ГС) и произвольно падающей мощности (ППМ) на переменном токе – обеспечивают получение покрытий толщиной 30–60 мкм с достаточно высокими электрофизическими показателями: объемным сопротивлением $\rho_v = 3\text{--}9 \cdot 10^9$ Ом·м и электрической прочностью $E = 9\text{--}14$ В/мкм. Установлено, что более высокие значения ρ_v и E в обоих режимах достигаются в растворах 1 г/л КОН+6 г/л ЖС (жидкое стекло) и 12 г/л ЖС. По абсолютным значениям показатели покрытий, сформированных в режиме ППМ, превышают аналогичные характеристики оксидных слоев ГС режима в 1,5–2,5 раза.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование, диэлектрические свойства, гальваностатический режим покрытия.

УДК 621.791.75

DOI: 10.5281/zenodo.2551215

ВВЕДЕНИЕ

Микродуговое оксидирование (МДО) как метод модифицирования поверхности вентильных металлов в настоящее время получает новый импульс. Его сочетание с другими методами – электродуговым напылением [1], экстракционно-пиролитическим разложением [2] – позволяет получать полифункциональные (износо-, тепло-, коррозионностойкие, диэлектрические, каталитические и др.) покрытия на поверхности металлов не вентильной группы. Реализация метода в электролитах-суспензиях расширяет границы его применения в новых отраслях, в частности в медицине и биологии [3].

Вместе с тем традиционные технологии МДО не исчерпали свои возможности, интерес к их исследованию возобновляется по мере появления новых перспектив эффективного использования покрытий. Одним из таких вариантов может быть реализация их диэлектрических свойств на корпусах алмазных шлифовальных кругов [4, 5] с целью электроизоляции последних от шпинделей станков для электрофизико-химического шлифования (алмазно-искрового и алмазно-электролитического).

Немногочисленная информация об исследованиях диэлектрических свойств МДО-слоев [6–9] позволяет сделать заключение, что их показатели – омическое сопротивление, электри-

ческая прочность – существенно зависят от марки обрабатываемого металла и условий электролиза.

Цель настоящей работы – исследовать технологические возможности микродугового оксидирования применительно к сплаву АК6 и оценить диэлектрические свойства полученных покрытий.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Экспериментальные образцы сплава АК6 изготавливали из прутка двух типоразмеров – диска $\varnothing 30$ мм и толщиной 5 мм и пластины $12 \times 15 \times 1,5$ мм. Исходная шероховатость поверхности $R_a = 1,6$ мкм.

В идентичных условиях покрытия формировали на трех образцах, информацию с которых снимали путем измерения соответствующих показателей в пяти точках с обеих сторон каждого образца. Погрешность результатов измерения не превышала 10%.

Исследовали два электрических режима микродугового оксидирования, получивших наиболее широкое распространение в современных технологиях, – анодный гальваностатический (ГС) и режим произвольно падающей мощности (ППМ) на анодно-катодном (переменном) токе. Реализацию процессов осуществляли соответственно с помощью трансформаторного и конденсаторного источников тока.

В рамках исследования ГС режима изучали влияние плотности анодного тока на диэлектрические свойства сформированных МДО-покрытий. Плотность тока составляла 5; 7,5; 10 и 15 А/дм². Время электролиза определяли, исходя из принципа протекания через электролизер одинакового количества электричества в каждом эксперименте. В соответствии с расчетом оксидирование длилось 40; 26,6; 20 и 13,3 минуты.

В режиме ППМ оценивали влияние времени процесса МДО (1 и 2 часа) в разных электролитах на электрофизические характеристики покрытий. Начальная плотность тока составляла 20 А/дм².

На основании литературных данных и результатов собственных предварительных экспериментов в качестве исследуемых были выбраны три электролита щелочно-силикатной группы: 1-й – 12 г/л ЖС (ЖС – технический раствор натриевого жидкого стекла с удельным весом 1,4 г/дм³); 2-й – 2 г/л КОН + 12 г/л ЖС; 3-й – 1 г/л КОН + 6 г/л ЖС*. Температуру растворов поддерживали в диапазоне 20–35°C.

Толщину покрытий определяли неразрушающим методом вихретоковым толщиномером NOVOTEST ТП-1.

В качестве основных показателей электроизоляционных свойств были приняты удельное объемное сопротивление ρ_v и электрическая прочность E . Измерение объемного сопротивления проводили в соответствии с ГОСТ 6433.2 на тераомметре Е6-13 при рабочем напряжении 100 В. Отсчет измерений производили через 1 минуту после подачи напряжения.

Напряжение пробоя определяли на переменном токе (50 Гц) с помощью лабораторной установки, в состав которой входили высоковольтный трансформатор, защитное сопротивление 5 кОм и устройство для плавного регулирования напряжения. Измерение проводили со стороны высокого напряжения.

Рентгеноструктурный фазовый анализ покрытий осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в монохроматическом излучении медного анода в интервале углов 2θ от 15 до 50°, который был выбран с учетом предполагаемого основного фазового состава покрытий на основе ранее проведенных исследований.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ толщин МДО-слоев, сформированных в режиме ППМ (рис. 1а), показывает, что их величина прогнозируемо зависит от состава электролитов и длительности электролиза, причем фактор времени является определяющим.

Толщина осадков, полученных в ГС режиме, фактически не зависит от плотности тока, но реагирует на состав электролита. Аналогично с режимом ППМ: минимальная толщина покрытий (29 мкм) образуется в разбавленном щелочно-силикатном растворе 1:6, максимальная (37 мкм) – в растворе 2:12. Очевидно, что именно силикатная составляющая играет определяющую роль в скорости наращивания МДО-слоев.

Анализ результатов исследования удельного сопротивления покрытий, сформированных на переменном токе (рис. 1б), показывает существенное уменьшение этого показателя (в 4–5 раз) с ростом толщины или увеличением времени оксидирования вдвое.

Факт ухудшения диэлектрических свойств МДО-покрытий с ростом их толщины известен [6, 8]. Он объясняется неоднородностью структуры самого покрытия, усиливающейся по мере утолщения оксидного слоя, и появлением в его составе муллитов, силлиманитов и других фаз, отличающихся меньшими, чем у Al_2O_3 , показателями ρ_v . Кроме того, негативно сказываются на значении ρ_v эффект «захватывания» оксидным слоем токопроводящих ионов электролита и улучшение условий для миграции и диффузии ионов щелочных металлов (в нашем случае K^+ и Na^+) под действием температуры [6].

Показатель электрической прочности E (рис. 1в) также, но в меньшей степени – на 30–40%, ухудшает свои значения с ростом толщины, хотя общее напряжение пробоя при этом увеличивается, что связано с уменьшением количества сквозных пор. Как правило, именно они являются слабым местом, поскольку электрическая прочность воздуха в них минимальна и составляет ~ 3 В/мкм.

Оба электрофизических показателя (в большей степени ρ_v) зависят от состава электролита. Можно констатировать, что для режима ППМ лучшие диэлектрические свойства имеют покрытия, сформированные в растворе 1:6, относительно наихудшие – в растворе 2:12.

Анализ значений удельного сопротивления ρ_v покрытий, полученных в ГС режиме (рис. 2а), позволяет отметить незначительную тенденцию его уменьшения с ростом плотности тока j . Это может быть связано с увеличением пористости, что характерно для ГС режимов, и насыщением композитного покрытия элементами электролита.

Более значимо проявляется различие между ρ_v покрытий, сформированных в разных электролитах. Лучший результат получен в растворе жидкого стекла 0:12, худший, в 1,6–1,9 раза – в растворе 2:12.

*Примечание. Для упрощения в последующем тексте составы электролитов будут соответственно обозначаться как 0:12; 2:12 и 1:6.

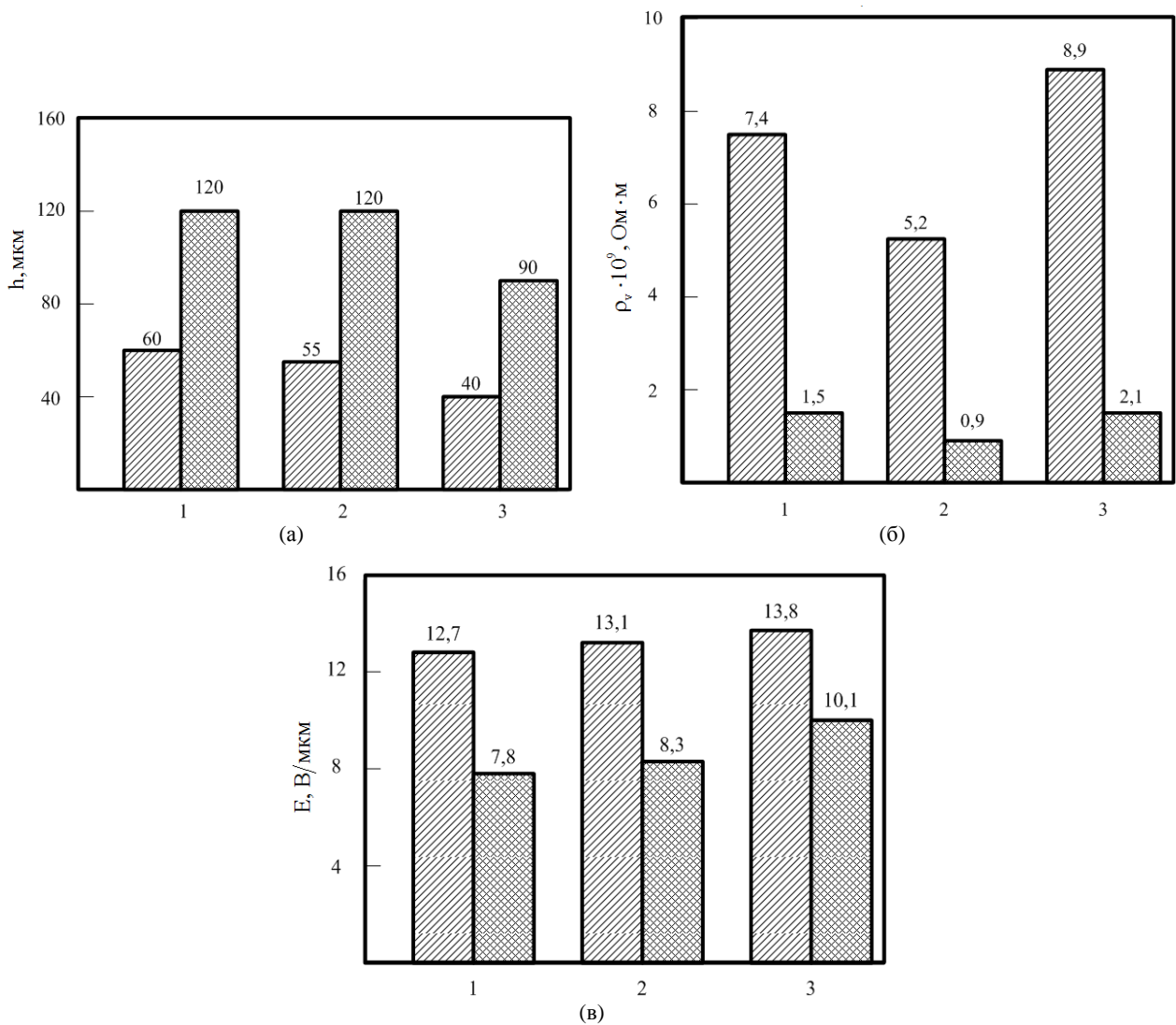




Рис. 1. Зависимость толщины (а), удельного объемного сопротивления (б) и электрической прочности (в) МДО-покрытий на сплаве АК6, сформированных в режиме ППМ, от времени окислирования в разных электролитах: 1 – 12 г/л ЖС; 2 – 2 г/л КОН+12 г/л ЖС; 3 – 1 г/л КОН+6 г/л ЖС.  – 1 час;  – 2 часа.

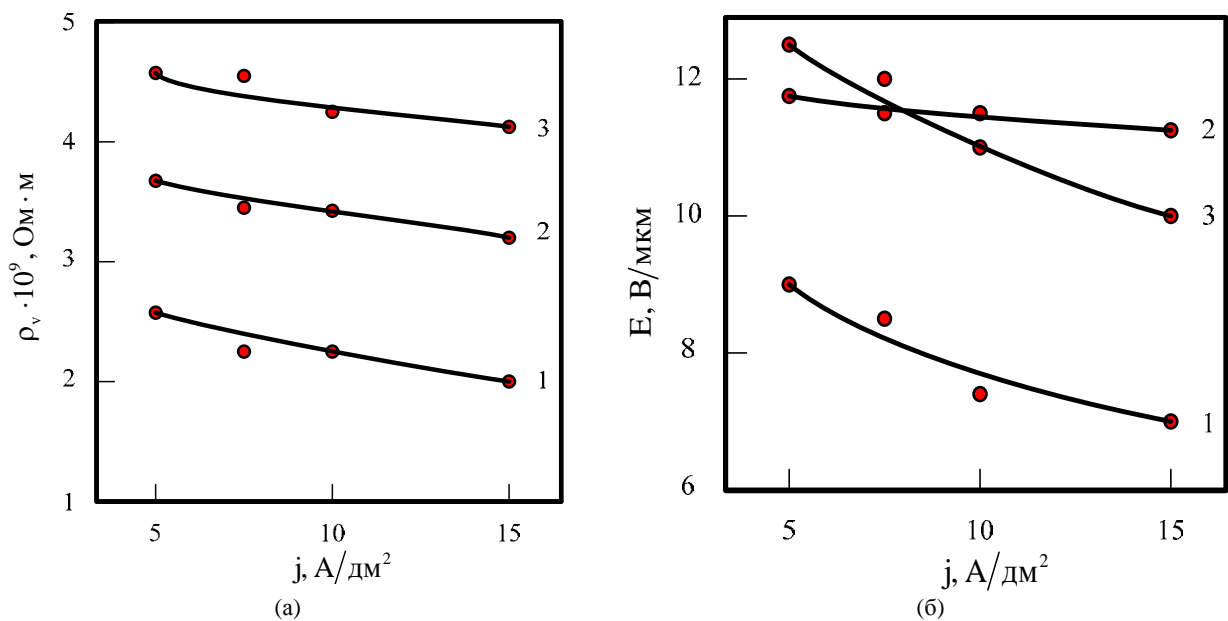


Рис. 2. Зависимость удельного объемного сопротивления (а) и электрической прочности (б) МДО-покрытий на сплаве АК6, сформированных в ГС режиме, от плотности анодного тока в разных электролитах: 1 – 2 г/л КОН+12 г/л ЖС; 2 – 1 г/л КОН+6 г/л ЖС; 3 – 12 г/л ЖС.

Основной фазовый состав МДО-покрытий на АК6 при разных условиях их формирования

Режим	Электролит	j , А/дм ²	τ , мин	Фаза	I_γ/I_m	Q_p , %
ППМ	12 г/л ЖС	20	60	М, γ	1,34	13
	2 г/л КОН+12 г/л ЖС	20	60	М, γ	0,33	3–5
	1 г/л КОН+6 г/л ЖС	20	60	γ , М следы	10	100
ГС	12 г/л ЖС	5	40	γ , М	1,19	11
		15	13,3	γ , М	0,96	10
	2 г/л КОН+12 г/л ЖС	5	40	γ , М	2,5	25
		15	13,3	γ , М	2,4	24
	1 г/л КОН+6 г/л ЖС	5	40	γ , М	2,4	24
		15	13,3	γ , М	5	50

Примечание. М – муллиты ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$); γ – γ фаза Al_2O_3 ; I_γ , I_m – интенсивность излучения.

Данные результаты качественно коррелируются со значениями формовочного напряжения, которое устанавливалось в конце процесса МДО в каждом растворе независимо от плотности тока (см. таблицу). Соответственно наибольшее напряжение 560 В наблюдалось в силикатном (0:12) электролите, наименьшее – в щелочно-силикатном (2:12) – 520 В. Одной из вероятных причин ухудшения показателя ρ_v в растворе 2:12 может быть повышенная концентрация в нем ионов щелочных металлов, приводящая к относительно большому обогащению ими состава покрытия.

Характер изменения электрической прочности покрытий от исследуемых факторов (рис. 2б) ожидаемо похож на зависимость удельного сопротивления от них. В частности, сохраняется и даже усиливается для электролитов 0:12 и 2:12 тенденция уменьшения данного показателя с ростом плотности тока (зависимости 1, 3), но при этом несколько нивелировано влияние качественного и количественного составов электролитов (зависимости 2, 3). Лучшие значения электрической прочности покрытий в ГС режиме обеспечили растворы 1:6 и 0:12.

В целом, если сравнивать электрофизические показатели МДО-покрытий, сформированных на АК6 по двум электрическим режимам, можно констатировать корреляцию результатов относительно выбора рационального состава электролита. В обоих случаях заметное преимущество имеют растворы 1:6 и 0:12.

Анализ результатов рентгеноструктурных исследований (см. таблицу) показывает, что фазовый состав покрытия, в частности, количество γ – Al_2O_3 и его соотношение с муллитной фазой не являются определяющими показателями диэлектрических свойств. Очевидно, что эти характеристики МДО-покрытий реагируют на интегральное влияние всех составляющих композитной субстанции, в том числе рентгенопрозрачных и неидентифицированных. Прежде всего это относится к ионам щелочных металлов, ухудшающих

диэлектрические свойства [10], количество которых можно определить путем рентгено-спектрального микроанализа.

В целом оба исследуемых режима формирования МДО-покрытий обеспечивают достаточно высокие показатели удельного объемного сопротивления и электрической прочности, которые удовлетворяют требованиям электроизоляции на станках электрофизико-химического шлифования. В то же время по абсолютным значениям ρ_v и E при соизмеримых толщинах преимущество в 1,5–2,5 раза установлено для покрытий, сформированных на анодно-катодном (переменном) токе в режиме ППМ. Это служит основанием для выбора его в качестве базового при разработке технологий формирования электроизоляционных покрытий на алюминиевых корпусах алмазных шлифовальных кругов.

ВЫВОДЫ

Проведены исследования диэлектрических свойств покрытий на сплаве АК6, сформированных методом микродугового оксидирования в щелочно-силикатных электролитах при двух электрических режимах.

Установлено, что увеличение времени оксидирования вдвое (с 1 до 2 часов) в режиме ППМ приводит к снижению показателя удельного омического сопротивления ρ_v в 4–5 раз и электрической прочности E на 30–40%.

Показано, что в ГС режиме электрофизические показатели при одинаковой толщине покрытий практически не зависят от плотности тока в диапазоне 5–15 А/дм², а в основном определяются составом электролита. Наиболее высокие значения ρ_v и E для обоих режимов достигнуты в щелочно-силикатном (1 г/л КОН + 6 г/л ЖС) и силикатном (6 г/л ЖС) растворах.

Установлено, что оба исследуемых режима обеспечивают получение на сплаве АК6 МДО-покрытий толщиной 30–60 мкм с достаточно высокими показателями диэлектрических

свойств: $\rho_v = 3-9 \cdot 10^9$ Ом·м и $E = 9-14$ В/мкм. Это позволяет использовать их в качестве электроизоляционных на корпусах алмазных кругов при реализации относительно низковольтных (~ 30 В) и высокоточковых (20–40 А) процессов электрофизико-химического шлифования.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность В.В. Белозеру и А.И. Махатиловой за проведенные рентгеноструктурные исследования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Student M.M., Posuvailo V.M., Veselivska G.G., Sirak Ya.Ya. et al. *Physicochem Mechan Mater.* 2017, (6), 42–47.
2. Белобелецкая М.В., Медков М.А., Медозеров П.М., Руднев В.С. *Прикладная химия.* 2012, **85**(4), 604–612.
3. Борисов А.М., Крит Б.Л., Людин В.Б., Морозова Н.В. и др. *ЭОМ.* 2016, **52**(1), 50–77.
4. Гуцаленко Ю.Г., Севидова Е.К., Руднев А.В., Степанова И.И. и др. *Шлифовальный круг для обработки с комбинированием механических и электрических процессов в зоне резания.* UA пат. 121852, 2017. Бюл. № 24, 3.
5. Севидова Е.К., Степанова И.И., Гуцаленко Ю.Г., Алексеев К.М. *Способ формирования износостойких электроизоляционных покрытий на*

сплавах алюминия и титана. UA пат. 111473, 2016. Бюл. № 21, 4.

6. Павлюс С.Г., Соборницкий В.И., Шепруг Ю.А., Снежко Л.А. и др. *ЭОМ.* 1987, (3), 34–36.
7. Брынзан А.П., Канцер Ч.Т., Каплин В.А. *ЭОМ.* 1990, (3), 20–21.
8. Филяк М.М., Каныгина О.Н. *Вестник ОГУ.* 2013, (9), 240–243.
9. Токарев А.В. *Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета.* 2012, **12**(10), 106–110.
10. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. *Получение покрытий анодно-искровым электролизом.* Ленинград: Химия. 1991. 128 с.

Summary

The dielectric properties of the coatings on the АК6 alloy formed by the microarc method in two electric modes in alkali-silicate electrolytes are estimated. It is shown that both modes, namely, galvanostatic and the randomly falling power in alternating current circuits, make it possible to obtain coatings with thickness of 30–60 μm which display sufficiently high electrophysical parameters: specific cubic resistance $\rho_v = 3-9 \cdot 10^9$ $\Omega \cdot \text{m}$ and electric strength $E = 9-14$ $\text{W}/\mu\text{m}$. It is established that higher values ρ_v and E in both modes can be achieved in the solutions of 1 g/l KOH + 6 g/l WG (water glass) and 12 g/l WG. In terms of absolute values, the parameters of coatings formed in the mode of the randomly falling power exceed the same characteristics of the oxide layers formed under conditions of the galvanostatic mode by 1.5–2.5 times.

Keywords: microarc oxidation, dielectric properties, galvanostatic mode coatings.