

М.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ “ХПІ”,
М.В. ВЕДЬ, докт. техн. наук, проф., НТУ “ХПІ”,
О.В. БОГОЯВЛЕНСЬКА, канд. техн. наук, наук. співроб., НТУ “ХПІ”,
Т.П. ЯРОШОК, канд. техн. наук, проф., НТУ “ХПІ”,
С.І. ЗЮБАНОВА, провідний інженер, НТУ “ХПІ”,
М.В. БАНИНА, аспірант, НТУ “ХПІ”,
М.М. ПРОСКУРИН, аспірант, НТУ “ХПІ”

ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ АКТИВНИМИ ДІЕЛЕКТРИКАМИ НА ВЕНТИЛЬНИХ МЕТАЛАХ МІКРОДУГОВИМ ОКСИДУВАННЯМ

В статті розглянуто можливість одержання покриттів активними діелектриками на вентильних металах методом мікродугового оксидування. Досліджено хронограми напруги при формуванні покриттів в електролітах різного складу. Визначено вплив складу електроліту та матеріалу підкладки на морфологію покриттів.

В статье рассмотрена возможность получения покрытий активными диэлектриками на вентильных металлах методом микродугового оксидирования. Исследованы хронограммы напряжения при формировании покрытий в электролитах разного состава. Определено влияние состава электролита и материала подложки на морфологию покрытий.

The possibility of oxide coatings deposition on ventil metals by the microarc oxidizing method is observed in this paper. The time dependences of coatings formation voltage in different composition electrolytes are investigated. The electrolyte composition and substrate material are defined to be influenced on coatings morphology.

Актуальність. Впродовж багатьох років найважливішими властивостями діелектриків вважалися електроізоляційні: мінімальні значення електропровідності та діелектричних втрат, а також якомога вища електрична міцність – спроможність до збереження ізоляційних властивостей в умовах високих електричних напруг. В поточний час спектр вимог до діелектричних матеріалів значно ширший: збереження електроізоляційних властивостей в широкому температурному інтервалі, в умовах підвищеної вологості, при дії змінних механічних навантажень, а в деяких випадках – при дії радіаційного випромінення. Діелектричні матеріали з нецентросиметричною структурою – кристали, поляризована кераміка або ситали, електрети, рідкі кристали – це так звані активні діелектрики, що становлять інтерес для сучасної фізики та

техніки у зв'язку з виявленими в них різноманітними поляризаційними ефектами. Завдяки своїм властивостям та структурі такі матеріали можуть використовуватись у багатьох технічних пристроях для модуляції, детектування, посилення, запису і зберігання, візуалізації та інших видів перетворення енергії та інформації [1]. Такі покриття одержують, головним чином, спіканням, електронно-плазмовим напиленням або заповненням пор основи-підкладки дисперсним діелектричним матеріалом [2]. Наведені методи є складними в реалізації та багатостадійними, не забезпечують необхідної рівномірності покриттів та адгезії до підкладки, тому дослідження можливості створення покриттів активними діелектриками шляхом формування основи-підкладки з одночасним заповненням її пор дисперсним діелектричним матеріалом становить інтерес. Перспективним вбачається метод мікродугового оксидування (МДО), який дозволяє формувати в одному процесі матеріал, що містить компоненти металу підкладки та складові мінеральної фази електроліту. Метою проведення досліджень було встановлення можливості одержання покриттів активними діелектриками на вентильних металах методом МДО та визначення їх властивостей.

Методика експеримента. Покриття активними діелектриками формували на сплавах алюмінію, титану та цирконію методом МДО в гальваностатичному режимі при густині струму $10 \div 12 \text{ А/дм}^2$ з електролітів, склад яких наведено в таблиці.

Таблиця

Склад електролітів для одержання покриттів

№ п/п	Базовий компонент електроліта	Концентрація, моль/л	Вміст дисперсної речовини, г/л
1	калію дифосфат	1	10
2			20
3	калію гідроксид	0,1	10
4			20
5			40
6		0,35	10
7			20
8			40

Оксидування проводили протягом $10 \div 30$ хвилин при перемішуванні та охолодженні електроліту до $20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Як допант використовували дисперговану речовину $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ti}_y\text{Zr}_{(1-y)}\text{O}_3$ з розміром частинок $20 \div 50 \text{ нм}$. Елементний склад одержаних покриттів визначали методом скануючої електронної

мікроскопії та мікрорентгеноспектрального аналізу. Випробовування електричної міцності проводили під дією постійної напруги негативної полярності в середовищі атмосферного повітря. Як катод використовували сталеву кульку діаметром 3 мм.

Результати та їх обговорення. Хронограми напруги при МДО у всіх досліджених електролітах носять класичний характер, а їх варіативність залежить від матеріалу підкладки та складу електроліту, що цілком узгоджується з літературними даними.

Встановлено, що при формуванні покриттів на різних підкладках в одному електроліті напруга процесу зростає в ряду $Al < Ti < Zr$ (рис. 1), що можна пояснити насамперед фізичними властивостями оксидів даних металів.

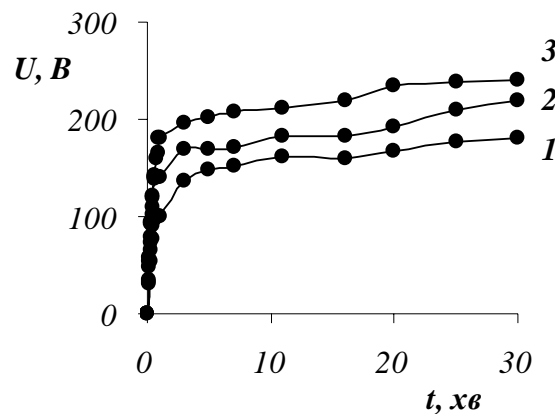


Рис. 1. Хронограми напруги формування покриттів в розчині 1 М $K_4P_2O_7$ із вмістом 10 г/л дисперсної речовини на різних підкладках:
1 – алюміній, 2 – титан, 3 – цирконій.

Так, вказані метали утворюють таку ж ранжовану послідовність і за зростанням температури плавлення та теплоти утворення відповідних оксидів.

При порівнянні залежностей напруги оксидування від концентрації диспергованої в електроліті речовини при однаковому вмісті базового компонента встановлено (рис. 2), що з підвищенням концентрації допанта напруга процесу зростає.

Зменшення вмісту базового компонента електроліту також призводить до зростання напруги (рис. 3). Така поведінка обумовлена наявністю концентраційної залежності електричної провідності для провідників другого роду і може бути надана рівнянням:

$$U = U^0 - klgc,$$

де U^0 – напруга пробою за стандартних умов, k – константа, c – концентрація.

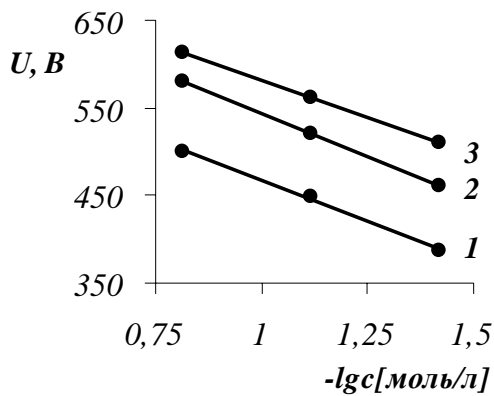


Рис. 2. Залежність напруги формування покриттів від концентрації дисперсної речовини в електролітах на основі 0,1 М КОН для різних матеріалів підкладки: 1 – Al, 2 – Ti, 3 – Zr.

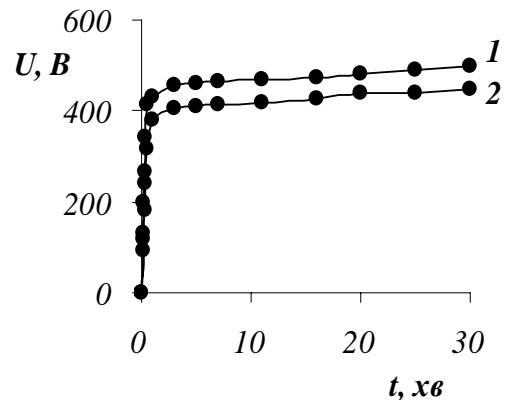


Рис. 3. Хронограми напруги формування покриттів на алюмінії в електролітах із вмістом 10 г/л дисперсної речовини при різних концентраціях КОН, моль/л: 1 – 0,1, 2 – 0,35.

В той же час цілком імовірно, що додавання дисперсної речовини змінює провідність і технічні характеристики отриманого покриття внаслідок її включення до оксидного шару, про що свідчить зміна забарвлення покриття на колір допанта та значна товщина покриття (до 100 мкм).

Отримані результати дозволяють припустити, що формування покриттів відбувається за електрохімічно-електрофоретичним механізмом, основними стадіями якого є: зростання оксидної плівки в доіскровій зоні, зарядження колоїдних частинок та рух в напрямку електрода, який супроводжується їх агрегуванням в об'ємі, коагуляція в приелектродному шарі та інкорпорація до поруватої оксидної матриці одночасно з її пробоем, що забезпечує рівномірність включення керамічної речовини по всій поверхні покриття та високу адгезію.

Зменшення концентрації базового компонента електроліту з одночасним збільшенням вмісту допанта значно підвищує напругу процесу та веде до формування покриття із значним вмістом допанта товщиною 100 мкм і більше, які відрізняються меншою шорсткістю, дрібнокристалічністю та високою стійкістю до механічного руйнування.

Природа матеріалу підкладки також впливає на структуру та морфологію покриттів.

При формуванні покриттів в 0,1 М КОН з 40 г/л дисперсної речовини на

алюмінії формуються покриття із розвинутою поверхнею, на титані – плівки поруватої губчастої структури, а на цирконії – дрібнокристалічні суцільні осади (рис. 4).

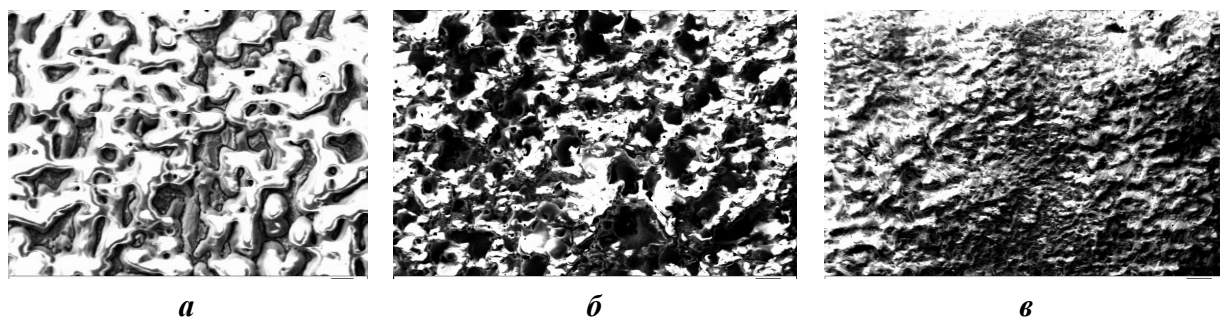


Рис. 4. Морфологія покриттів, одержаних в 0,1 М КОН з додаванням 40 г/л дисперсної речовини на підкладках:
a – Al, *б* – Ti, *в* – Zr.

За результатами аналізу елементного складу визначено, що до складу покриттів включаються Ba, Sr, Ti та Zr, що свідчить про наявність керамічної діелектричної сполуки у складі оксидних покриттів. Випробування їх електричної міцності шляхом прикладення лінійно зростаючої постійної напруги негативної полярності до електричного пробою виявили, що діелектрична міцність покриттів активними діелектриками складає $3,5 \cdot 10^7 - 5,5 \cdot 10^7$ В/м.

Висновки

Встановлено можливість одержання покриттів активними діелектриками на вентильних металах методом МДО.

Виявлено, що природа матеріалу підкладки та склад електроліту суттєво впливають на морфологію поверхні покриттів.

Проведений аналіз елементного складу підтвердив наявність керамічної речовини у сформованих МДО покриттях.

Результати випробувань електричної міцності свідчать, що за електроізоляційними властивостями покриття можуть бути рекомендовані як активні діелектричні середовища високовольтних приладів.

Список літератури: 1. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков / Ю.М. Поплавко. – К.: Вища школа, 1980. – 400 с. 2. Wood G.C. Dielectric breakdown of anodic oxide films on valve metals / G.C. Wood, C. Pearson // Corros. Sci. – 1967. – № 2. – P. 119 – 125.

Надійшла до редколегії 07.05.11