

УДК 621.793

ПОВЫШЕНИЕ МЕЖСЛОЕВОЙ АДГЕЗИИ В ГИБКИХ ФОЛЬГИРОВАННЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

А. И. ЗЛОТНИКОВ, Г. В. ПЕТРИШИН, И. И. ЗЛОТНИКОВ

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь*

Установлено, что микродуговое оксидирование алюминиевой фольги позволяет целенаправленно изменять топографию и физико-химические свойства ее поверхности. Обработку фольги проводили в щелочно-силикатном электролите, модифицированном бихроматом калия с использованием переменного тока. В результате обработки адгезионная прочность соединения алюминия с термопластичными полимерами повышается до 40 % по сравнению с чистым алюминием. Это может значительно расширить области применения алюминия и его сплавов для изготовления фольгированных диэлектриков различного назначения.

Ключевые слова: фольгированные диэлектрики, микродуговое оксидирование, алюминий, полимеры, адгезия.

INCREASE OF INTERLAYER ADHESION IN FLEXIBLE FOIL DIELECTRICS BY MICROARC OXIDATION

A. I. ZLOTNIKOV, G. V. PETRISHIN, I. I. ZLOTNIKOV

*Educational Institution "Sukhoi State Technical University
of Gomel", the Republic of Belarus*

It has been found that micro-arc oxidation of aluminum foil allows purposefully changing the topography and physicochemical properties of its surface. The foil was treated in an alkaline silicate electrolyte modified with potassium bichromate using AC. As a result of the treatment, the adhesion strength of aluminum to thermoplastic polymers is increased to 40% compared to pure aluminum. This can greatly expand the applications of aluminum and its alloys for the manufacture of foil dielectrics for various purposes.

Keywords: foil dielectrics, micro-arc oxidation, aluminium, polymers, adhesion.

Введение

Фольгированные диэлектрики (ФД) – это слоистые композиционные материалы, представляющие собой в простейшем случае полимерный лист (часто армированный) из материала, обладающего хорошими диэлектрическими свойствами, облицованный с одной или двух сторон металлической фольгой. Изготавливается такая конструкция обычно путем горячего или холодного прессования собранного пакета с применением клея-адгезива или без такового. Области применения ФД постоянно расширяются. Если раньше их применяли в основном для изготовления печатных плат, то в настоящее время они широко используются при изготовлении СВЧ-волноводов, антенных установок, меток радиочастотной идентификации, акустических мембран, терморезисторов, гибких кабелей, элементов электромагнитного экранирования, огне- и теплозащиты, а также в аэрокосмической области, где они обеспечивают радиационную защиту. Фольгированные диэлектрики различаются строением, материалами диэлек-

трического основания, металлического проводящего слоя и клея-адгезива (при его использовании). В качестве диэлектрического основания для ФД применяются самые различные полимерные материалы. В частности, при изготовлении печатных плат используют такие армированные пластики, как стеклотекстолиты, гетинакс. Для гибких ФД применяют полиэфиры, в частности полиэтилентерефталат (лавсан), полиимид, фторополимеры, а также такие термопластичные пленки, как, например, полиэтилен, поливинилхлорид и др. В качестве материала проводящего слоя используется преимущественно медная фольга. Применяется также фольга из сплавов меди (бериллиевая бронза) и железа (в частности нержавеющей сталь), алюминия. В некоторых случаях используется хромированная фольга, а в некоторых ФД иногда применяется никелевая фольга. Во многих случаях особый интерес представляет фольга из алюминия, применение которой обеспечивает значительное снижение веса и стоимости изделий, что является приоритетным при изготовлении, например, меток радиочастотной идентификации, акустических мембран [1, 2].

Для успешной работы и длительной эксплуатации конструкций и устройств с использованием ФД сила сцепления металлической фольги с полимерным изоляционным основанием должна обеспечивать ее целостность при воздействии различных неблагоприятных факторов без нарушения проводящих и диэлектрических свойств. Однако адгезия большинства полимеров к поверхности алюминия и его сплавов недостаточно высока по сравнению с другими металлами, что может приводить к отслаиванию покрытия и ухудшению работоспособности изделий.

Для улучшения адгезии к полимерным материалам поверхность алюминия подвергают различным видам обработки. В частности, известно [3, 4], что предварительное оксидирование поверхности алюминия значительно повышает адгезионную прочность соединения алюминия с фенолоформальдегидными и эпоксидными полимерами. Оксидные пленки на поверхности алюминия получают или химической обработкой (например, с использованием хромово-кислотных электролитов), или путем анодирования в сернокислотных электролитах. Но такие виды обработки не всегда обеспечивают достаточно высокую адгезионную прочность термопластичных полимеров к алюминиевой поверхности, в особенности если гибкий ФД подвергается деформации изгиба.

Известно применение технологии микродугового оксидирования (МДО) поверхности алюминия и его сплавов с целью повышения их адгезии к некоторым термопластичным полимерам (полиэтилен, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, полиамид, полиэтилентерефталат) [5, 6]. Но систематические исследования по изучению влияния МДО-обработки на прочность адгезионных соединений алюминия и полимеров при изготовлении гибких ФД не проводились.

В связи с вышеизложенным целью данной работы является изучение возможности повышения адгезии термопластичных полимеров к алюминиевой фольге путем ее предварительной обработки методом МДО и использования данной технологии при изготовлении ФД.

Материалы и методы исследования

В качестве полимеров использовали полимерные пленки из полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки М по ГОСТ 10354–82 толщиной 400 мкм, полиамида 6 (ПА6) марки ПК-4 толщиной 120 мкм и полиэтилентерефталата (ПЭТ) марки Э по ГОСТ 24234–80 толщиной 250 мкм. Для проведения МДО использовали образцы из алюминиевой фольги марки АД1 толщиной 100 мкм, из которых изготавливали прямоугольные электроды длиной 100 мм и шириной 10 мм. Основываясь на ранее проведенных исследованиях [5], процесс МДО проводили в симметричном анодно-

катодном режиме с использованием промышленного переменного тока частотой 50 Гц при плотности тока, равной 6 А/дм², которую поддерживали в ручном режиме, повышая напряжение по мере роста толщины покрытия от нескольких вольт в начале процесса до конечного напряжения 300 В. В качестве электролита использовали раствор, содержащий натриевое жидкое стекло (ЖС) марки А по ГОСТ 13078 в количестве 13 г/л, гидроксид калия – 2,5 г/л и бихромат калия К₂Cr₂O₇ марки Ч – 0,4 г/л.

Изготовление образцов ФД (ламинирование алюминиевой фольги полимерными пленками) проводили следующим образом. На оксидированные алюминиевые образцы накладывали сверху полимерную пленку, поверхность которой обезжиривали спиртом, закладывали полученную заготовку между фторопластовыми пленками, зажимали между плоскопараллельными стальными плитками и закладывали в печь. Для обеспечения заданного давления (примерно 1 кПа) на верхнюю стальную плитку клали груз. Образцы нагревали в атмосфере воздуха до температуры на 20–25 °С выше температуры плавления используемого полимера. Затем нагрев отключали, всю партию образцов охлаждали вместе с печью в течение 1 часа и извлекали из печи.

Шероховатость поверхности образцов измеряли на профилометре-профилографе «Калибр ВЭИ» согласно ГОСТ 19300. Толщину керамических покрытий оценивали с помощью оптического микроскопа на поперечных шлифах. Пористость покрытий (количество пор на единицу площади) определяли путем подсчета числа пор на выбранном участке микрофотографии покрытия. Микротвердость покрытий измеряли по стандартной методике на микротвердомере «ПМТ-3» при нагрузке 2 Н. Адгезионную прочность соединения металл-полимер определяли методом отслаивания алюминиевой фольги от полимерного слоя под углом 180° на образцах шириной 10 мм на универсальной испытательной машине «Instron» при скорости 50 мм/мин. Краевой угол смачивания исследуемых поверхностей расплавом полимеров оценивали методом лежащей капли, для чего на поверхность фольги помещали цилиндрический образец из ПА6 диаметром и высотой по 2 мм и нагревали до температуры 270–280 °С. После растекания расплава и формирования равновесной формы капли образцы охлаждали и проводили фотографирование профиля капли веб-камерой.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Свойства оксидно-керамических покрытий, полученных на поверхности алюминиевой фольги в зависимости от времени МДО-обработки, приведены в таблице.

Свойства керамических покрытий

Характеристика	Время МДО-обработки, мин						
	0	10	20	30	40	50	60
Толщина, мкм	–	12	18	32	50	72	110
Микротвердость, ГПа	–	8,5	11,4	12,2	8,2	6,5	6,0
Пористость, см ⁻²	–	12	18	23	30	38	45
Шероховатость Ra, мкм	0,083	0,091	0,106	0,142	0,173	0,286	0,310
Краевой угол смачивания расплавом ПА6, град	87,9	106,4	–	106,9	–	107,5	–

Из таблицы следует, что по мере увеличения времени оксидирования возрастает толщина покрытия, увеличивается его шероховатость и пористость и снижается микротвердость. Снижение микротвердости связано с тем, что при оксидировании в силикатно-щелочных электролитах глубинные слои МДО покрытия состоят практически из чистого и очень твердого оксида алюминия (γ -Al₂O₃), а по мере роста

толщины покрытия в нем увеличивается содержание менее твердого муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); на самой же поверхности покрытия может присутствовать аморфный диоксид кремния (SiO_2) [7]. На рис. 1 приведены фотографии типичного вида МДО покрытия при различном увеличении; хорошо виден шероховато-пористый рельеф поверхности.

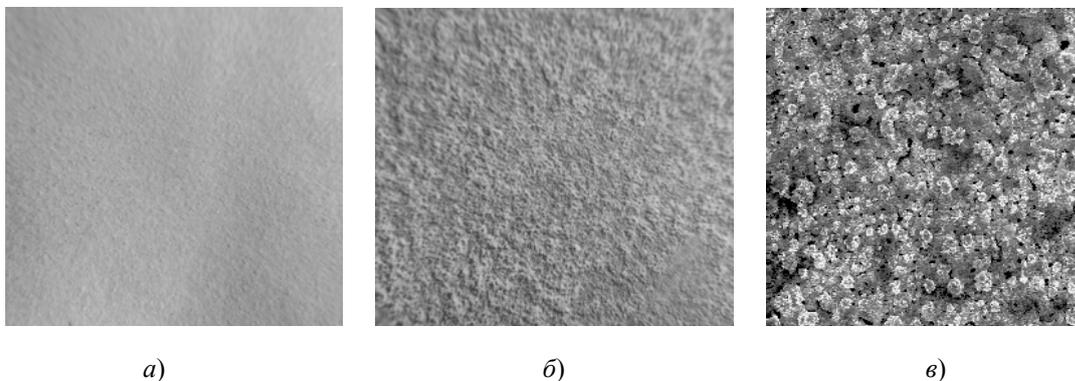


Рис. 1. Микрофотографии поверхности керамического покрытия на алюминии при увеличении $\times 30$ (а); $\times 120$ (б); $\times 300$ (в)

Зависимость адгезии полимеров к оксидированной поверхности алюминиевой фольги является не такой однозначной. На рис. 2 приведена зависимость адгезионной прочности соединения полимер-алюминий от времени МДО-обработки. Из сопоставления данных рис. 2 и таблицы следует, что вначале адгезия полимеров к подложке возрастает одновременно с увеличением шероховатости и пористости покрытия, а затем несколько снижается. Это свидетельствует о том, что при формировании адгезионного соединения с тонкими оксидно-керамическими покрытиями механический фактор является преобладающим, но для более толстых покрытий (более 40 мкм) в адгезию начинают вносить вклад и другие явления (например, энергетический фактор и физико-химическое взаимодействие между полимером и оксидно-керамическим покрытием). Этим, в частности, можно объяснить заметное различие в значениях и характере изменения адгезионной прочности с увеличением времени МДО-обработки для различных полимеров.

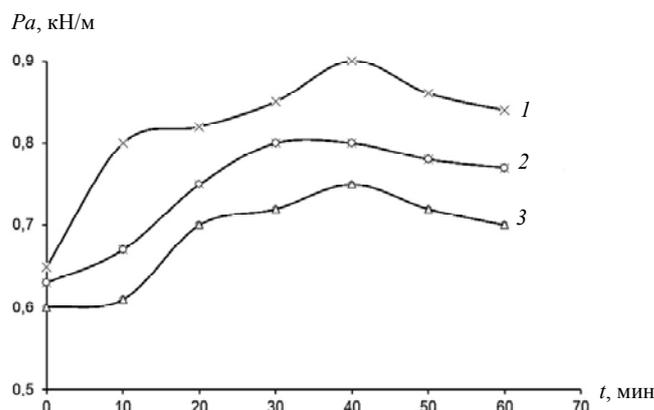


Рис. 2. Влияние времени оксидирования на адгезию полимеров к алюминию:
1 – полиэтилентерефталат; 2 – ПА6;
3 – полиэтилен низкого давления

Для проверки влияния энергетического фактора на адгезию исследуемых полимеров к оксидно-керамическому покрытию были проведены эксперименты по определению смачивающей способности расплавов полимеров поверхности обработанного алюминия. Была изучена форма капель расплава полимеров, затвердевших на поверхности исходной алюминиевой фольги с нанесенным на нее керамическим покрытием. Исследования показали, что краевой угол смачивания для капель всех полимеров, нанесенных на поверхность керамического покрытия, больше, чем при нанесении на исходную фольгу. На рис. 3 приведены фотографии типичного вида капель затвердевшего расплава полимера на исходной и обработанной поверхности алюминия и профиль капель для измерения краевого угла смачивания, а в таблице – значения краевого угла смачивания (на примере ПА6). На основании проведенных измерений можно сделать вывод, что оксидирование уменьшает смачиваемость поверхности алюминия расплавами термопластичных полимеров, т. е. энергетический фактор не вносит заметного вклада в рост адгезии полимеров к оксидно-керамическому покрытию.

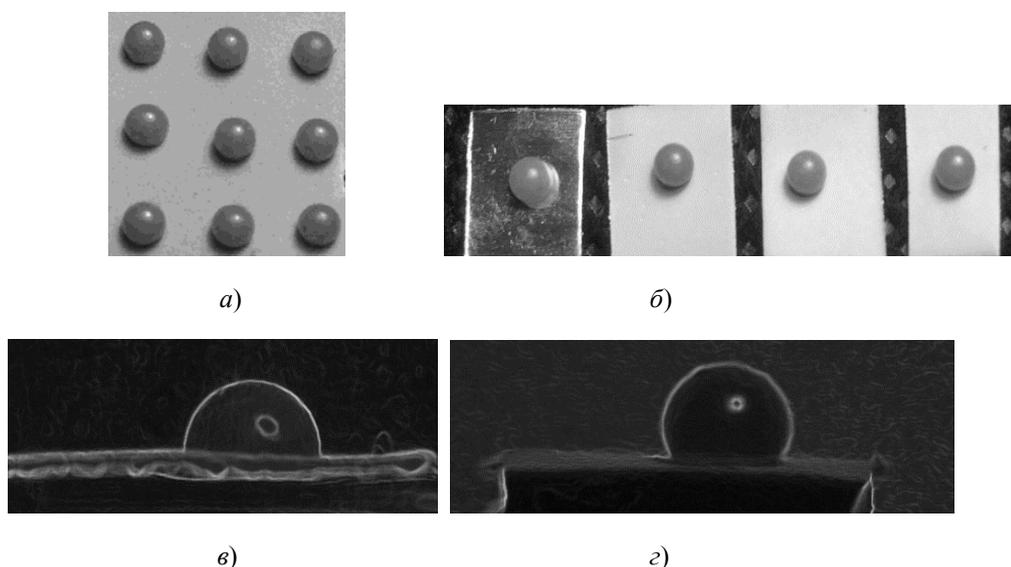


Рис. 3. Типичный вид серии капель затвердевшего ПА6 на поверхности оксидно-керамического покрытия (а); вид капель ПА6 на поверхности алюминиевой фольги в зависимости от времени МДО-обработки (б) – слева направо: без обработки, 10 мин, 20 мин, 30 мин; профиль капель ПА6 на поверхности исходной алюминиевой фольги (в) и после 30 мин МДО-обработки (г)

Возможность физико-химического и даже химического взаимодействия базируется на следующих предпосылках. В атмосферных условиях поверхность алюминия всегда покрыта тонкой оксидной пленкой толщиной от 5 до 100 нм, которая сообщает ему химическую инертность. Но эта пленка из-за очень малой толщины, большой пористости и хрупкости легко подвергается разрушению при различных даже слабых воздействиях. В результате этого открытые участки алюминия взаимодействуют с водой с образованием гидроксидов алюминия $Al(OH)_3$ и $AlO(OH)$. А при взаимодействии оксида и гидроксидов алюминия с щелочным электролитом в процессе МДО-обработки образуются алюминаты натрия и калия [8]. Все эти соединения способны вступать во взаимодействие с активными группами полимерных макромолекул – гидроксильными, карбоксильными, амидными и другими, количество которых увеличивается при термоокислительных процессах в полимерах по механизмам об-

разования ван-дер-ваальсовых, водородных и донорно-акцепторных связей [8, 9]. Это может значительно повышать адгезию рассматриваемых полимеров к обработанной алюминиевой фольге.

Таким образом, технология МДО позволяет направленно управлять топографией, физическими и физико-химическими свойствами поверхности алюминия с целью повышения прочности адгезионного соединения между алюминием и различными полимерами, что открывает возможности разработки новых высокопрочных ФД для использования в электронных устройствах и других областях техники.

Заключение

Проведенные исследования показали, что МДО алюминиевой фольги в щелочно-силикатном электролите, модифицированном бихроматом калия с использованием переменного тока промышленной частоты, позволяет формировать на поверхности алюминия оксидно-кармические покрытия с заданной топографией и физико-химическими свойствами. В результате адгезионная прочность соединения алюминия с термопластичными полимерами повышается до 40 % по сравнению с чистым алюминием. Это может значительно расширить области применения алюминия и его сплавов в качестве конструкционных материалов, в частности для изготовления ФД различного назначения.

Литература

1. Исследование влияния технологических факторов на характеристики гибких безадгезивных фольгированных диэлектриков / А. В. Воробьев [и др.] // Изв. высш. учеб. заведений. Электроника. – 2020. – № 25 (6). – С. 505–516.
2. Воробьев, А. В. Гибкие фольгированные диэлектрики: классификация и анализ направлений применения и совершенствования / А. В. Воробьев, В. Д. Жора // Технология и конструирование в электрон. аппаратуре. – 2014. – № 4. – С. 56–61.
3. Вёнецк, З. Влияние энергетического состояния поверхностей сплавов алюминия на прочность адгезионных клеевых соединений / З. Вёнецк // Материалы, технологии, инструменты. – 2015. – № 2. – С. 80–83.
4. Вёнецк, З. Свойства адгезионных соединений окисленных и анодированных сплавов алюминия / З. Вёнецк // Хим. пром-сть. – 2002. – № 12. – С. 52–55.
5. Шаповалов, В. М. Исследование адгезии полимерных материалов к модифицированным МДО-покрытиям на поверхности алюминия / В. М. Шаповалов, И. И. Злотников // Полимер. материалы и технологии. – 2019. – Т. 5, № 3. – С. 79–84.
6. Вольхин, А. М. Исследование прочности сцепления сверхвысокомолекулярного полиэтилена с МДО-покрытием / А. М. Вольхин, В. Н. Малышев // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2014. – № 1. – С. 27–32.
7. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И. В. Суминов [и др.]. – М. : ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с.
8. Модифицирование поверхности алюминия поли-*n*-изопропилакриламидом для управления лиофильными свойствами / К. А. Королев [и др.] // Изв. ВолгГТУ. – 2011. – № 2. – С. 151–155.
9. РФЭ-исследование взаимодействия модифицированного полипропилена с оксидом алюминия / А. М. Дорфман [и др.] // Защита металлов. – 1999. – Т. 35, № 2. – С. 139–145.

References

1. Vorob'ev A. V., Zhora V. D., Plis N. I., Timoshenkov S. P. Study of the influence of technological factors on the characteristics of flexible non-adhesive foil dielectrics. *Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Jelektronika = Proceedings of Universities. Electronics*, 2020, no. 25 (6), pp. 505–516 (in Russian).
2. Vorob'ev A. V., Zhora V. D. Flexible foil dielectrics: classification and analysis of areas of application and improvement. *Tehnologija i konstruirovanie v jelektronnoi apparature*, 2014, no. 4, pp. 56–61 (in Russian).
3. Vjoncek Z. Influence of the energy state of aluminum alloy surfaces on the strength of adhesive adhesive Joints. *Materialy, tehnologii, instrumenty = Materials, technologies, tools*, 2015, no 2, pp. 80–83 (in Russian).
4. Vjoncek Z. Adhesion properties of oxidized and anodized aluminum alloys. *Himicheskaja promyshlennost' = Chemical industry*, 2002, no. 12, pp. 52–55 (in Russian).
5. Shapovalov V. M., Zlotnikov I. I. Study of adhesion of polymeric materials to modified MDO-coatings on the surface of aluminum. *Polimernye materialy i tehnologii = Polymer materials and technologies*, 2019, vol. 5, no. 3, pp. 79–84 (in Russian).
6. Vol'hin, A. M., Malyshev V. N. Research on the bonding strength of ultra-high molecular weight polyethylene with MDO-coating. *Uprochnjajushhie tehnologii i pokrytija = Hardening technologies and coatings*, 2014, no. 1, pp. 27–32 (in Russian).
7. Suminov I. V., Epel'fel'd A. V., Ljudin V. B., Krit B. L., Borisov A. M. *Microarc oxidation (theory, technology, equipment)*. Moscow, JeKOMET, 2005. 368 p. (in Russian).
8. Korolev K. A., Takahashi K., Brjuzgin E. V., Navrotskij V. A., Navrotskaja A. V. Modification of the aluminium surface of poly-n-isopropylacriamide for lyophilic control. *Izvestiya VolgGTU = Izvestia Volgograd State Technical University*, 2011, no. 2, pp. 151–155 (in Russian).
9. Dorfman A. M., Lyakhovich A. M., Povstugar V. I., Stolyarova V. A., Reshetnikov S. M. RFEI-investigation of the interaction of modified polypropylene with aluminum oxide. *Zashhita metallov = Protection of metals*, 1999, vol. 35, no. 2, pp. 139–145 (in Russian).

Поступила 01.02.2023 г.