

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРОВ К АЛЮМИНИЮ

Злотников А.И., Петришин Г.В., Злотников И.И.

*Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого
(г. Гомель, РБ)
E-mail: Z_ai@tut.by*

Аннотация. Установлено, что микродуговое оксидирование алюминия позволяет целенаправленно изменять топографию и физико-химические свойства поверхности. Обработку алюминиевых образцов 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 алюминиевых композитных панелей, фольгированных диэлектриков, алюминиево-полимерных труб и других многослойных металло-полимерных конструкций.

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

THE USE OF MICRO ARC OXIDATION TO INCREASE THE ADHESION OF POLYMERS TO ALUMINUM

Zlotnikov A.I., Petrishin G.V., Zlotnikov I.I.

Sukhoi State Technical University of Gomel (Gomel, RB)

Annotation. It is established that micro arc oxidation of aluminum allows purposefully changing the topography and physicochemical properties of the surface. Processing of aluminum samples was carried out in an alkaline silicate electrolyte modified with potassium dichromate using alternating current. As a result of processing, the adhesive strength of the connection of aluminum with thermoplastic polymers increases up to 40%. This can significantly expand the scope of application of aluminum and its alloys for the manufacture of composite panels, foil dielectrics, aluminum-polymer pipes and other multilayer metal-polymer structures.

Keywords: aluminum, polymers, micro arc oxidation, adhesion.

Композиционные материалы на основе алюминия и различных пластиков находят широкое применение во многих отраслях техники: авиационной промышленности, машиностроении, электронной технике, строительстве. К таким материалам относятся алюминиевые композитные панели — многослойный листовые конструкции, в которых листы из алюминиевых сплавов соединены прослойкой полимера, фольгированные диэлектрики, многослойные алюминиево-полимерные трубы и многие другие конструкции. Но широкому использованию таких перспективных композитов часто мешает небольшая сила адгезии между алюминием и большинством полимеров. Для увеличения силы адгезии металла и пластика поверхность алюминия подвергают различным видам обработки: механической, для повышения ее

шероховатости, облучают лазером для создания особого микрорельефа, а также оксидируют путем химической обработки, либо путем анодирования в электролитах. В частности, в работе [1] отмечено, что оксидирование с использованием хромово-кислотных электролитов позволяет значительно повысить прочность адгезионного соединения алюминия с фенолоформальдегидными и эпоксидными полимерами. Известно применение технологии микродугового оксидирования (МДО) поверхности алюминия и его сплавов с целью повышения их адгезии к некоторым термопластичным полимерам (полиэтилен, полиамид, полиэтилентерефталат) [2, 3]. Но систематические исследования по изучению влияния МДО-обработки на прочность адгезионных соединений алюминия и полимеров не проводились.

Целью данной работы является изучение возможности повышения адгезии термопластичных полимеров к алюминию путем его предварительной обработки методом МДО.

В качестве исходных материалов для проведения исследований использовали полимерные пленки из полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки М толщиной 400 мкм, полиамида 6 (ПА6) марки ПК-4 толщиной 120 мкм, полиэтилентерефталата (ПЭТ) марки Э толщиной 250 мкм и алюминиевую фольгу марки АД1 толщиной 100 мкм. Процесс МДО образцов из алюминиевой фольги проводили в симметричном анодно-катодном режиме с использованием переменного тока частотой 50 Гц при плотности тока 6 А/дм², которую поддерживали в ручном режиме, повышая напряжение по мере роста толщины покрытия от нескольких вольт в начале процесса до конечного напряжения 250 В. В качестве электролита использовали раствор, содержащий натриевое жидкое стекло марки А в количестве 13 г/л, гидроксид калия – 2.5 г/л и бихромат калия K₂Cr₂O₇ – 0.4 г/л.

Ламинирование алюминиевой фольги полимерными пленками проводили следующим образом. На оксидированные алюминиевые образцы накладывали полимерную пленку, закладывали полученную заготовку между фторопластовыми пленками, зажимали между плоскопараллельными стальными плитками и помещали 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 и всю партию образцов охлаждали вместе с печью.

Шероховатость поверхности образцов измеряли на профилометре-профилографе «Калибр ВЭИ». 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 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 вэб-камерой.

Свойства оксидно-керамических покрытий, полученных на поверхности алюминиевой фольги в зависимости от времени МДО 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, R_a , 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 очень твердого оксида алюминия (γ - Al_2O_3), а по мере роста толщины покрытия в нем увеличивается содержание менее твердого муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$); на самой же поверхности покрытия может присутствовать аморфный диоксид кремния (SiO_2) [4].

На рисунке приведена зависимость адгезионной прочности соединения полимер-алюминий от времени МДО-обработки. Из сопоставления данных рисунка 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.

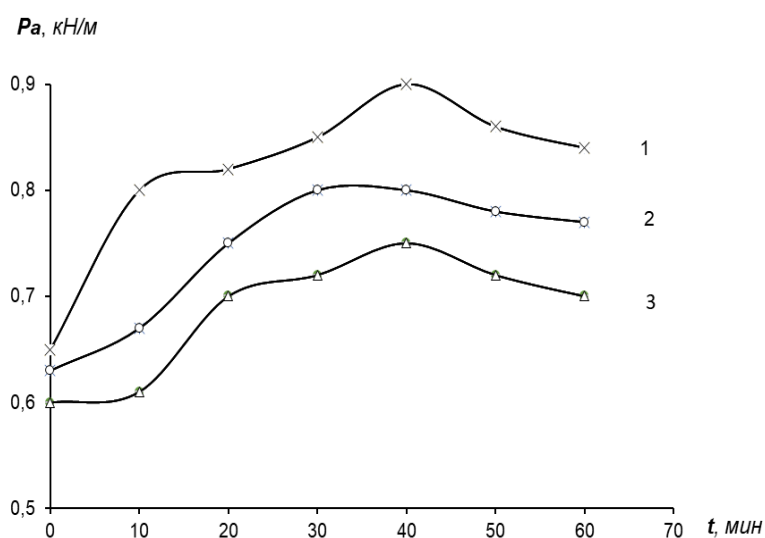


Рисунок. Влияние времени оксидирования на адгезию полимеров к алюминию:
1 – ПЭТ; 2 – ПА6; 3 – ПЭНД

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. В таблице приведены значения краевого угла смачивания в зависимости от времени МДО обработки алюминиевой фольги (на примере ПА6). Как следует из приведенных данных краевой угол смачивания для капель всех полимеров, нанесенных на поверхность керамического покрытия больше, чем при нанесении на исходную фольгу. 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.

Возможность физико-химического взаимодействия базируется на следующих предпосылках. В атмосферных условиях поверхность алюминия покрыта оксидной пленкой толщиной от 5 до 100 нм, которая сообщает ему

химическую инертность. Эта пленка из-за очень малой толщины и большой хрупкости легко подвергается разрушению при различных даже слабых воздействиях. В результате этого открытые участки алюминия взаимодействуют с водой с образованием гидроксидов алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{AlO}(\text{OH})$. А при взаимодействии оксида и гидроксидов алюминия с щелочным электролитом в процессе МДО образуются алюминаты натрия и калия. 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 образования ван-дер-ваальсовых, водородных и донорно-акцепторных связей. 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. Это открывает возможности разработки новых высокопрочных композиционных материалов на основе алюминия и полимеров, таких как алюминиевые композитные панели, фольгированные диэлектрики, алюминиево-полимерные трубы и другие многослойные конструкции для различных областей техники.

Литература

1. Вёнецк, З. Свойства адгезионных соединений окисленных и анодированных сплавов алюминия / З. Вёнецк // Химическая промышленность. – 2002. – № 12. – С. 52-55.
2. 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.
3. Шаповалов, В.М. Исследование адгезии полимерных материалов к модифицированным МДО-покрытиям на поверхности алюминия / В.М. Шаповалов, И.И. Злотников // Полимерные материалы и технологии. – 2019. – Т. 5, № 3. – С. 79-84.
4. Суминов, И. В. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И.В. Суминов, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин [и др.] / М.: ЭКОМЕТ, 2005. - 368 с.