

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



**ЮФЕРОВ Юлий Валерьевич**

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
ИЗОЛЯЦИОННЫЕ ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ**

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2022

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научные руководители: доктор технических наук, доцент

**Обабков Николай Васильевич**

доктор технических наук

**Карташов Вадим Викторович**

Официальные оппоненты: **Коленчин Николай Филиппович,**

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет»; г. Тюмень, профессор кафедры материаловедения и технологии конструкционных материалов;

**Шардаков Николай Тимофеевич,**

доктор технических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, заведующий кафедрой технологии стекла;

**Валеев Ришат Галеевич,**

кандидат физико-математических наук, ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук», г. Ижевск, Физико-технический институт, Отдел физики и химии поверхности, ведущий научный сотрудник лаборатории атомной структуры и анализа поверхности

Защита состоится «18» января 2022 г. в 12:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.02.07 по адресу: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=3067>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Семенищев Владимир Сергеевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Различные электроизоляционные покрытия в настоящее время нашли широкое применение в самых разнообразных объектах бытового, технического и научного назначения. Нанесенные на поверхность токоведущих частей они защищают от поражения электрическим током, чем обеспечивают безопасную работу электротехнических изделий и установок. Следует отметить, что большинство применяемых сейчас электроизоляционных покрытий созданы на основе органических соединений – природных или синтетических (лаки, пластмассы, эмали). Одним из основных преимуществ органических покрытий является их гибкость, недостатком – низкая предельная температура эксплуатации (не выше 150 °С). Более высокой температурой эксплуатации характеризуются неорганические электроизоляционные покрытия – слюдяные, стеклянные, фарфоровые. Однако их применяют ограниченно и только для установочных деталей электротехники, электроники и радиооборудования. Поэтому актуальной задачей является разработка и получение композиционных электроизоляционных покрытий целевого назначения, сочетающих в себе достоинства органических и неорганических материалов.

Основой для создания таких покрытий выбран оксид алюминия. Этот материал обладает целым комплексом полезных свойств: высокая для поликристаллической решетки теплопроводность (12,5–40 Вт/(м·К), низкий в диапазоне температур 300–800 К коэффициент линейного термического расширения  $((7,8-8,8) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1})$ , достаточная термостойкость, высокая твердость (по шкале Мооса 9), электрическая прочность (10 КВ/см), относительная диэлектрическая проницаемость (9,5–10), коррозионная и эрозионная стойкость в воздушных и жидких средах.

Свойства покрытий определяются не только характеристиками исходного материала, но и технологией их изготовления. Так, в качестве метода получения электроизоляционных покрытий на основе оксида алюминия можно использовать,

например, плазмoeлектролитическое или микродуговое оксидирование. В настоящей работе покрытия создавали с помощью анодного окисления (анодирования), так как данный метод позволяет формировать нанопористые матрицы из  $Al_2O_3$  высокой чистоты, что очень важно, поскольку примеси углерода и других анионных или катионных включений в кристаллической решетке приводят к снижению электрической прочности электроизоляционного покрытия. Эта важная характеристика покрытия обеспечивает необходимую величину напряжения пробоя и предотвращает короткое электрическое замыкание защищаемых им изделий. Поэтому особое внимание в исследовании уделяли электроизоляционной характеристике покрытий – напряжению пробоя, которое при сопротивлении более 3 МОм должно составлять не менее 420 В. Кроме этого, те покрытия, которые предназначены для нанесения на электропровода, должны обладать хорошей деформационной способностью, т.е. оставаться достаточно гибкими как в ходе их изготовления, так и при дальнейшей эксплуатации.

Успешное решение задачи получения композиционных наноструктурированных оксидных покрытий методом анодирования позволяет улучшать свойства покрытий и, следовательно, открывает перспективы их потребления в качестве электроизоляции для различных изделий.

### **Степень разработанности темы исследования**

Применение композиционных наноструктурированных материалов на основе оксидов для электроизоляционных покрытий, нанесенных методом анодирования, еще не получило широкого распространения. Данная тема не является достаточно изученной. В научных изданиях представлены лишь немногочисленные сведения об использовании изоляционных оксидных покрытий для электрических машин малых и средних размеров. Небольшая часть работ посвящена разработке технологии изготовления неорганических покрытий из различных материалов, либо получению композиций органических и неорганических веществ. В них отмечают недостатки полученных покрытий, такие как неудовлетворительные механические характеристики, в том числе малая гибкость покрытий либо практически полное ее отсутствие, и большая толщина изоляции, превышающая 200-300 мкм.

Кроме того, при исследовании электрофизических параметров покрытий из наноструктурированного нанопористого  $Al_2O_3$ , полученных анодированием, было установлено, что для их изготовления необходимо высокое напряжение постоянного тока, в ряде случаев достигающее несколько сотен и даже несколько тысяч вольт. Однако, данные покрытия, обладая удовлетворительными электроизоляционными характеристиками, не всегда имеют требуемые физические и механические свойства, а технологический процесс их изготовления связан с опасными и вредными факторами. Это еще раз свидетельствует о необходимости разработки технологии получения изоляционных наноструктурированных оксидных покрытий, в которой бы отсутствовали вышеуказанные недостатки.

Цель работы – разработка составов и технологии получения композиционных изоляционных покрытий на основе нанопористого оксида алюминия, формируемого анодированием в водных электролитах.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Получить оксидные нанопористые матрицы анодированием алюминия в электролитах, содержащих серную кислоту, для изготовления на их основе композиционного наноструктурированного оксидного изоляционного покрытия.

2. Установить условия процесса получения нанопористых оксидных матриц методом анодирования алюминия в поликомпонентных электролитах и предложить методику формирования многослойных матриц из нанопористого оксида алюминия.

3. Разработать способы заполнения нанопор сформированных керамических матриц дополнительными компонентами, обеспечивающими улучшение их электроизоляционных свойств.

4. Исследовать влияние методов получения и заполнения нанопор матрицы на электроизоляционные свойства композиционных наноструктурированных покрытий.

### **Научная новизна работы:**

1. Впервые установлено, что увеличение концентраций лимонной, щавелевой и борной кислот с 0,05 до 0,2 М в поликомпонентных электролитах приводит к повышению скорости роста матриц нанопористого оксида алюминия с  $0,8 \pm 0,1$  до  $2,7 \pm 0,3$  нм/с.

2. Определено влияние варьирования токовых параметров на скорость роста  $Al_2O_3$  при смешанных режимах анодирования: для низкоточковых – обнаружена возрастающая линейная зависимость; для высокоточковых – наблюдается экспоненциальный спад.

3. Предложен способ получения многослойных оксидных покрытий новой структуры с изменяемой или постоянной геометрией нанопор с использованием оригинальных комбинированных электрохимических режимов анодирования в поликомпонентных электролитах.

4. Показано, что улучшение электроизоляционных свойств покрытий на основе оксида алюминия может быть достигнуто за счет заполнения канальных нанопор матрицы как жидкой фазой, отверждаемой впоследствии, так и наноразмерными частицами оксида кремния.

5. Разработаны новые составы композиционного изоляционного наноструктурированного оксидного покрытия, состоящего из полученной методом анодирования нанопористой многослойной матрицы из оксида алюминия и наполнителя оксида кремния или отвержденного алюмофосфатного связующего при соотношении объёма матрицы к объёму наполнителя не менее чем 9:1.

### **Теоретическая и практическая значимость результатов работы**

Данная работа посвящена изучению взаимосвязей между параметрами электрохимического анодирования алюминия и физико-химическими, физическими и механическими свойствами получаемых с его помощью нанопористых матриц и покрытий из оксида алюминия.

Разработаны технологические режимы получения матриц из нанопористого оксида алюминия, позволяющие получать необходимую толщину покрытия, и за счет последующего заполнения матричных пор компонентами обеспечивать

удовлетворительные электроизоляционными свойствами. Так, в электролитах, содержащих серную кислоту, толщина покрытия может достигать 100 мкм и более, в поликомпонентных электролитах – более 25 мкм. Покрытия с толщиной до 25 мкм имеют электрическую прочность не менее 16 В/мкм и сопротивление  $2,8 \cdot 10^{12}$  Ом/см; у более толстых покрытий (>40 мкм) электрическая прочность и сопротивление составляют 11 В/мкм и  $1,1 \cdot 10^{12}$  Ом/см, соответственно. Достигнутые характеристики гарантируют надежную электроизоляционную защиту изделиям, на которые будут нанесены такие покрытия.

Применяя предложенные технологические режимы и варьируя их параметры, возможно создавать покрытия с регулируемой нано- и микроморфологией, управлять их электроизоляционными свойствами. Данные покрытия представляют большой интерес для использования в электромашиностроении и электротехнике, что подтверждается актом испытаний полученных автором материалов (испытания проходили в ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина») и актом внедрения (АО «Электромаш» в г. Каменск-Уральский Свердловской области).

### **Методология и методы исследования**

Объект исследования настоящей диссертационной работы – покрытия на основе нанопористого  $Al_2O_3$ , получаемые методом анодирования алюминия в водных кислотных электролитах. При получении покрытий изучали влияние параметров процесса: в простых и смешанных электролитах изменяли концентрации компонентов электролита и токовые характеристики анодирования. Разрабатывали химический и электрофоретический способы заполнения канальных пор сформированных нанопористых матриц. В результате получали покрытия, представляющие собой композиционный наноструктурированный материал на основе оксида алюминия, обладающий электроизоляционными свойствами.

Кинетику роста нанопористых покрытий и их морфологию изучали с помощью электронного оптического микроскопа Olympus GX-71 и электронных сканирующих микроскопов Carl Zeiss AURIGA, Mira 3 Tescan, Jeol JSM6390LA.

Состав и структуру материалов исследовали методами рентгенофазового анализа на дифрактометре Xpert PROMRD и энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДА) на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) с приставками для ЭДА Jeol JED2300 и Essence EDS.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты экспериментальных исследований по получению нанопористых матриц анодированием алюминия в сернокислых электролитах.
2. Установленные закономерности влияния условий анодирования в поликомпонентных электролитах на скорость роста нанопористого  $Al_2O_3$ .
3. Разработанные смешанные пульсационные режимы анодирования в поликомпонентных электролитах для получения покрытий с многослойной структурой.
4. Результаты экспериментальных исследований физико-химических, механических и электрофизических свойств разработанных покрытий.
5. Разработанные композиционные наноструктурированные оксидные покрытия с улучшенными свойствами на основе заполненных оксидом кремния многослойных матриц из оксида алюминия.

#### **Достоверность полученных результатов**

Результаты диссертационной работы согласуются с теоретическими положениями, изложенными в научных изданиях и экспериментальными результатами исследований различных научно-исследовательских коллективов, опубликованных в научно-технической литературе.

#### **Апробация работы**

Основные результаты диссертации были представлены на конференциях: «V Международная молодежная научная конференция: Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2018 (г. Екатеринбург, 16-20 мая 2018 г.), «VI Международная молодежная научная конференция: Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019» (г. Екатеринбург, 20-24 мая 2019 г.).

## **Публикации**

Результаты исследования, отражающие основные положения диссертационной работы, представлены в 9 научных публикациях, в том числе 4 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science, 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ и тезисы 3 докладов в научных сборниках.

## **Личный вклад автора**

В настоящей диссертации представлены результаты исследований, выполненных непосредственно автором или при его личном участии. Автором проведен теоретический анализ, систематизация и обсуждение полученных экспериментальных данных. Обсуждение результатов проходило при участии автора работы под руководством докторов технических наук **А. Р. Бекетова**, В. И. Денисенко, **Н. В. Обабкова** и В. В. Карташова. Внедрение проведено при участии автора работы под руководством докторов технических наук **А. Р. Бекетова** и В. И. Денисенко. Автор работы принимал непосредственное участие в подготовке и оформлении научных публикаций.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованных источников, включающего 99 наименований. Работа изложена на 162 страницах машинописного текста, содержит 90 рисунков, 4 таблицы, 2 приложения.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложена научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, а также основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен аналитический обзор научно-технической литературы по теме диссертации. Описаны существующие способы получения покрытий из нанопористого оксида алюминия анодированием, рассмотрены

возможности применения различных составов электролитов для выращивания покрытий. Изложены различные методы исследования свойств покрытий из анодного нанопористого оксида алюминия. Приведены возможные способы заполнения нанопор получаемых покрытий дополнительными компонентами.

Во **второй главе** приводится описание методологии работы, используемых исходных материалов и оборудования, анализа результатов и исследования полученных материалов.

В **третьей главе** представлены результаты исследований по разработке технологии получения покрытий из водных электролитов, содержащих серную кислоту, установлено влияние параметров анодирования на геометрию нанопор и морфологию получаемых покрытий. С помощью эмпирических математических уравнений описано влияние временных характеристик процесса анодирования на изменение толщины получаемых покрытий. Установлено, что при анодировании промышленного алюминия марки А7Е в структуре покрытия образуются нано- и микроразмерные дефекты. Представлены результаты исследования процессов заполнения нанопористого оксида алюминия жидким алюмофосфатным связующим (АФС) на водной основе и его последующего отверждения внутри нанопор. Показано, что смачивание покрытия алюмофосфатным связующим приводит к заполнению нанопор матриц из оксида алюминия, полученного анодированием в сернокислотных электролитах. С помощью анализа состава покрытия по элементам Al, O и P определена глубина проникновения связующего в покрытие. Показано, что анодирование алюминия в сернокислых электролитах позволяет сформировать покрытия нанопористого оксида алюминия толщиной до 150 мкм. Микроструктура полученных покрытий представлена на рисунке 1. Изменение напряжения анодирования позволяет варьировать диаметр нанопор покрытия в диапазоне от  $12,5 \pm 4,5$  до  $32 \pm 4$  нм.

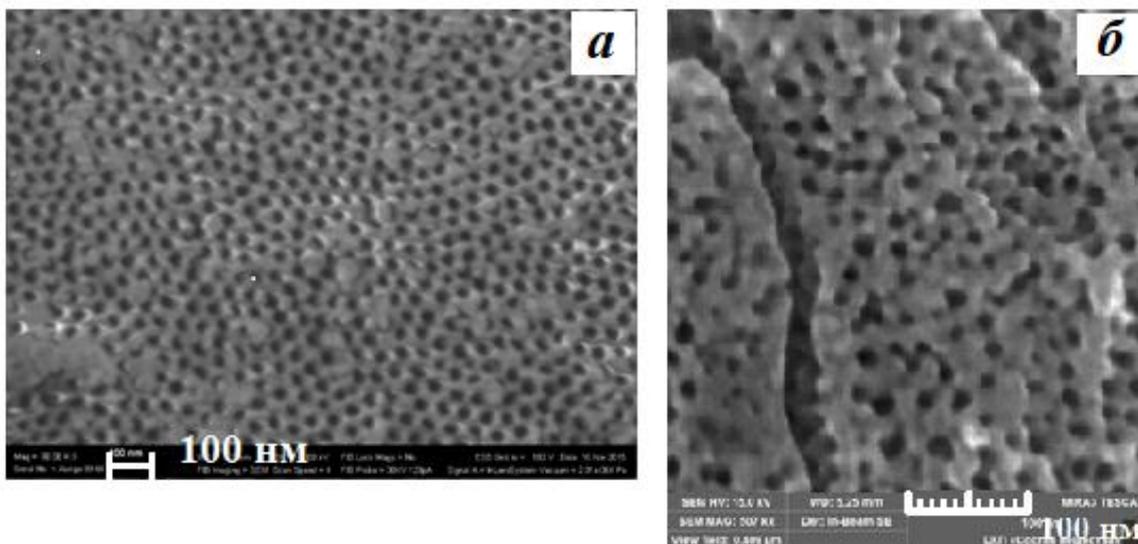


Рисунок 1 – Микроструктура покрытий, полученных анодированием алюминия в водных растворах: *a* – 20 %  $H_2SO_4$  при 20 В; *б* – 10 %  $H_2SO_4$  при 10 В

Установлено, что скорость роста толщины покрытия имеет сложный логарифмический характер: в первые часы анодирования при заданных условиях скорость роста составляет  $40 \pm 10$  мкм/ч, затем наблюдается ее постепенное снижение до  $10 \pm 2$  мкм/ч, при анодировании более 4-х часов скорость стабилизируется (кривая скорости выходит на плато). Таким образом, задавая тот или иной интервал анодирования, можно получать различную толщину покрытия. Зависимость толщины покрытия от времени анодирования представлена на рисунке 2.

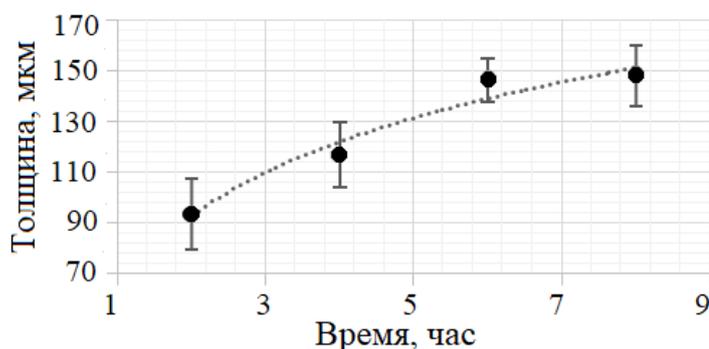


Рисунок 2 – Зависимость толщины нанопористой матрицы от времени анодирования в водном растворе 20 %  $H_2SO_4$  при 20 В и  $0^\circ C$

Результаты ЭДА по определению содержания фосфора в покрытии и представленные на рисунке 3а, б результаты СЭМ подтвердили, что при

смачивании нанопористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  алюмофосфатным связующим последнее может проникать в поры на глубину до 100 мкм.

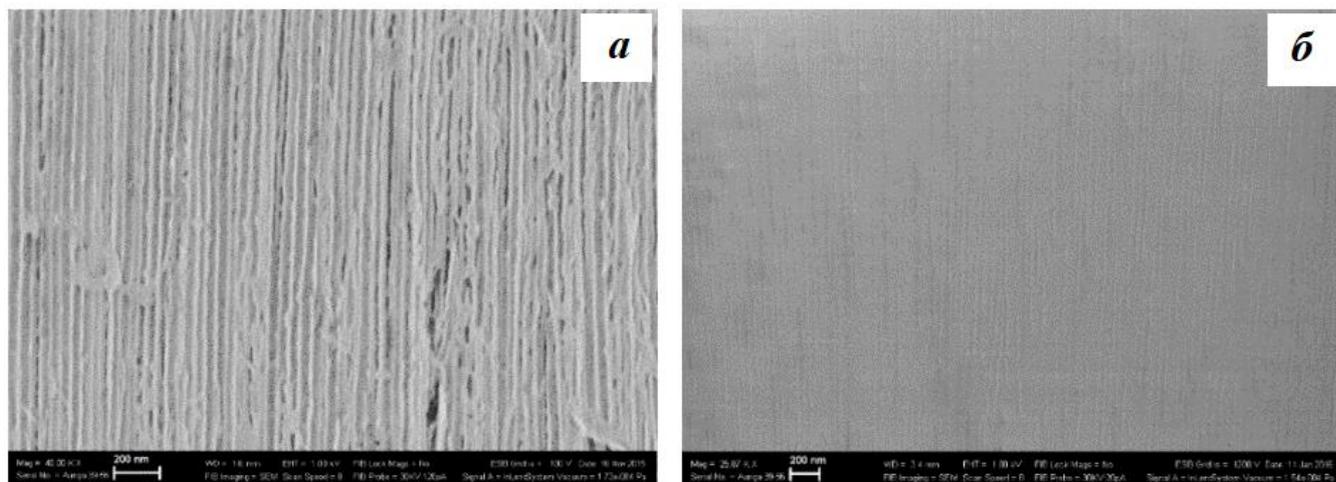


Рисунок 3 – Микроструктура открытой канальной пористости в поперечном сечении покрытия, полученного анодированием в водном растворе 20 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 20 В: *a* – незаполненные проникающие нанопоры (x40000); *б* – композиционное покрытие после заполнения нанопор (x25000)

Предложен режим отверждения АФС: ступенчатый подъем температуры в течение не менее 72 часов. В противном случае наполнитель остается гидрофильным, что может привести к образованию свободной фосфорной кислоты, которая способна растворять  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и тем самым ухудшать электроизоляционные свойства получаемого композиционного покрытия.

Электроизоляционные покрытия на основе матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , получаемой анодированием в водном растворе серной кислоты, применимы только для защиты поверхностей, не подвергаемых формоизменению, в связи с высокой твердостью покрытия и его склонностью к образованию трещин при деформации.

В четвертой главе приведены результаты исследования по разработке технологии получения покрытия с использованием поликомпонентного электролита на основе водного раствора четырех компонентов: щавелевой ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), борной ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), лимонной ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) кислот и изопропанола ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ). Изопропанол предложен вместо широко применяемых этанола и пропанола-1 в качестве добавки в раствор электролита. Преимущество изопропанола доказано тем, что при его добавлении в 10 %-м количестве к электролиту, содержащему щавелевую, борную и лимонную кислоты (концентрация каждой 0,1 М),

зафиксирован достаточный рост скорости толщины покрытия. Установлено влияние электрохимических параметров процесса анодирования, времени и состава электролита на характер роста скорости нанопористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и толщину его слоя (рисунок 4).

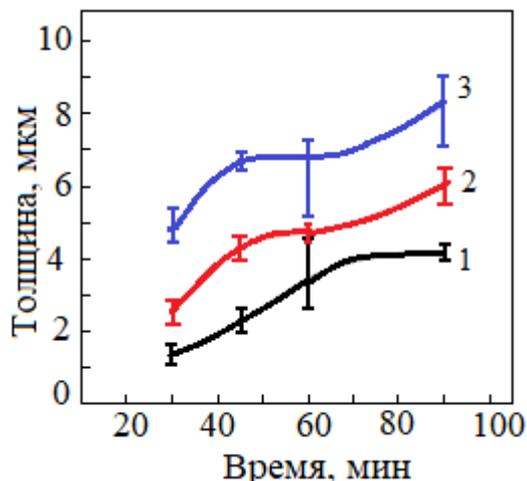


Рисунок 4 – Влияние концентрации компонентов поликомпонентного электролита и времени анодирования на толщину формирующейся матрицы из нанопористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

- 1 – 0,05 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  + 0,05 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,05 М  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ;
- 2 – 0,1 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  + 0,1 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,1 М  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ;
- 3 – 0,2 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  + 0,2 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,2 М  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

Показано, что в электролитах без органических добавок повышение концентраций кислот приводит к росту скорости матрицы из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (данная зависимость носит логарифмический характер) и к увеличению толщины формирующегося динамического равновесного слоя пористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Зависимость скорости роста матрицы приобретает линейный характер, если в электролите увеличить концентрацию изопропанола и всех кислот ( $> 0,1$  М).

Установлено, что макротрещины в покрытии нанопористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  появляются, когда его толщина составляет более 3 мкм. В данной главе представлены результаты экспериментов по определению максимальной толщины покрытия, при которой изгиб образцов не приводит к дефектам и разрушениям. В качестве образцов формоизменяемых изделий использовали алюминиевую проволоку с покрытием из нанопористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Испытания на изгиб проводили сразу после нанесения покрытия и их старения (отжиг на воздухе при 400 °С).

Результаты испытаний показали, что для образцов безслоевого строения максимальная толщина не должна превышать 3 мкм при радиусе изгиба 20 мм. Это значение толщины превышает ранее определенную в разделе 3 толщину порядка 1 мкм для покрытий, полученных анодированием в водном растворе  $H_2SO_4$ , при том, что в данных условиях возможно «вырастить» матрицу толщиной более 100 мкм. Поскольку при толщине 3 мкм единичный защитный слой не обладает необходимыми электроизоляционными свойствами, была поставлена задача сформировать многослойные матрицы, состоящие из слоев толщиной меньше 3 мкм. Для этого разработали процесс анодирования в поликомпонентном электролите с применением смешанных режимов анодирования. Последний заключается в том, что прикладываемое к электролиту напряжение многократно чередуется: 26 В в течение 30 секунд ↔ 36 В в течение 30 секунд (рисунок 5).

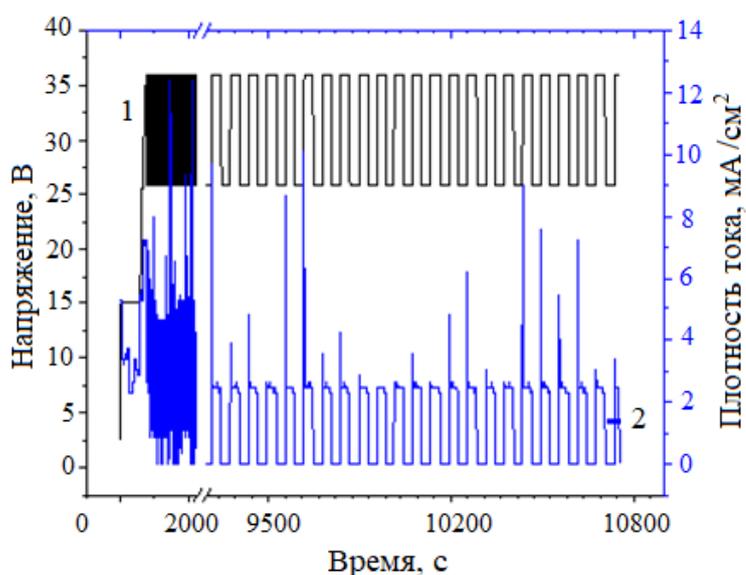


Рисунок 5 – Анодирование в смешанном режиме малых напряжений (26 ↔ 36 В): 1 – напряжение; 2 – плотность тока

При использовании указанных низкотокowych характеристик процесса получили матрицы с многослойной структурой и проникающими нанопорами разного диаметра. При этом общая толщина всей матрицы  $Al_2O_3$  по-прежнему была недостаточной, чтобы обеспечить надежную электроизоляцию формоизменяемых изделий. Более чем за 3 часа удалось вырастить многослойную матрицу толщиной

всего  $6,9 \pm 0,1$  мкм. Скорость роста оксидного слоя составила  $1,0 \pm 0,2$  и  $3,3 \pm 0,6$  нм в секунду для напряжений 26 и 36 В, соответственно.

В связи с вышеуказанным были выбраны новые токовые режимы процесса анодирования с повышенными величинами токовых режимов процесса анодирования с высоким напряжением: циклы – 75 В в течение 30 секунд  $\leftrightarrow$  8,3  $\text{mA}/\text{cm}^2$  в течение 228 секунд; циклы – 75 В в течение 30 секунд  $\leftrightarrow$  25  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (рисунок 6). Посредством такого режима сформировали многослойную матрицу  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , структура которой показана на рисунке 7.

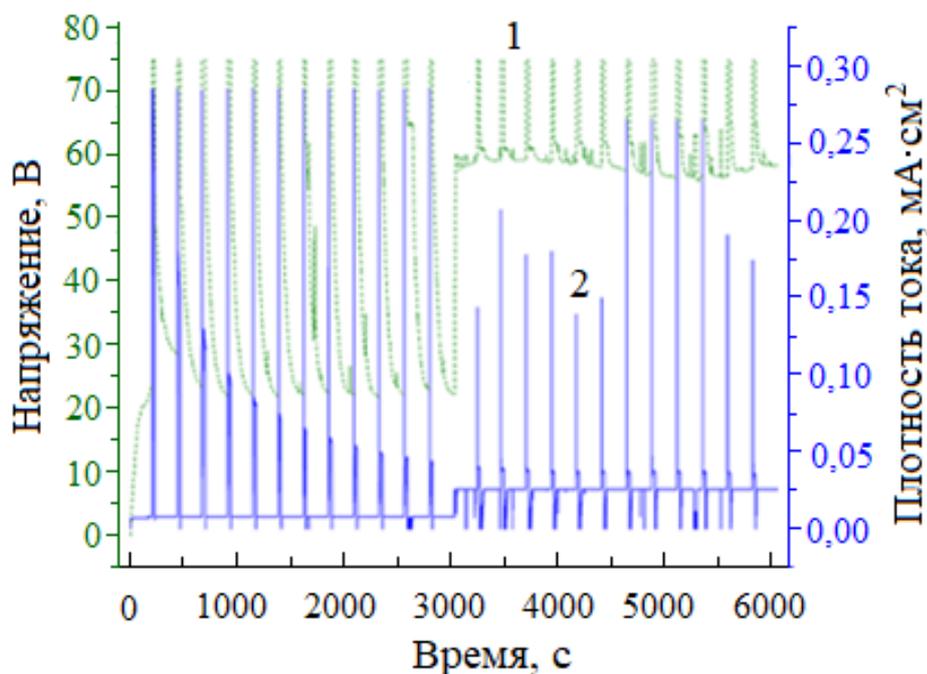


Рисунок 6 – Диаграмма изменения плотности тока и напряжения анодирования в смешанном режиме: 1 – напряжение, 2 – плотность тока

Выбранные режимы анодирования и их варьирование позволили получить многослойные покрытия, общая толщина которых может составлять  $\sim 25$  мкм, а толщина отдельных слоев – от нескольких сотен до нескольких тысяч нм.

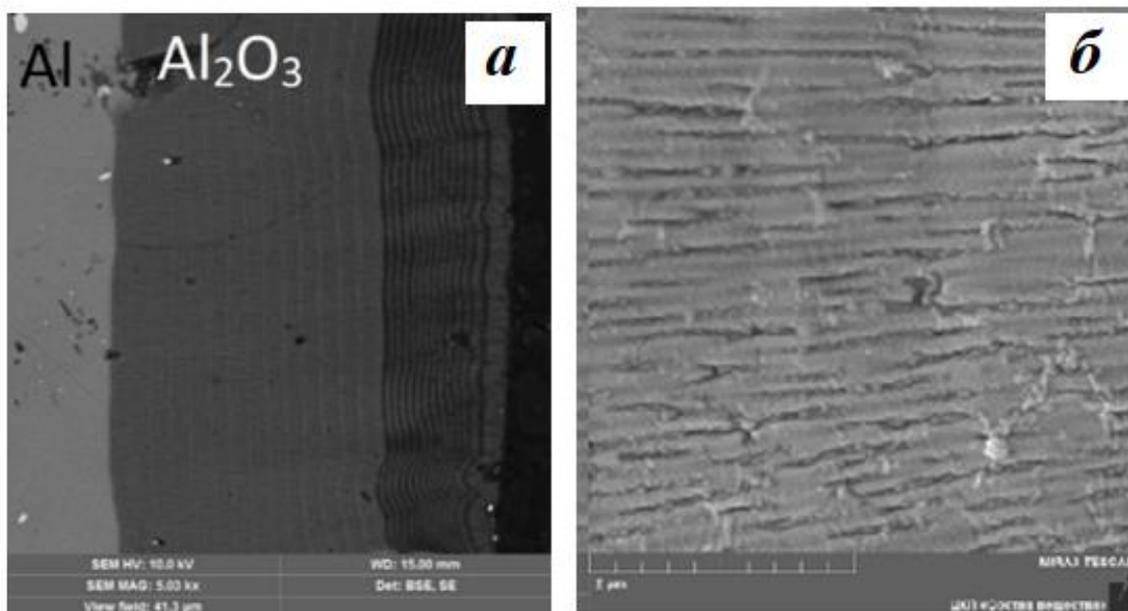


Рисунок 7 – Структура поперечного сечения матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученной в смешанном режиме анодирования: *а* –  $\times 1000$ ; *б* –  $\times 50000$ .

Одним из способов повышения механической прочности таких покрытий, в частности повышения трещиностойкости, является создание в их структуре дополнительных пор и фазовых границ. На наш взгляд для этого необходимо ослабить прочность межслойных границ. Образцы с покрытием из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  травили в водном растворе, содержащем 6 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1,8 мас. %  $\text{CrO}_3$ . В течение 75 минут травления произошло достаточное ослабление межслойных границ и в структуре матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  образовались группы единичных слоев толщиной не более 3 мкм. Новая матричная структура  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с поровыми каналами, в которой имеются ослабленные межслойные границы, подобна структуре композиционного материала, в котором возникающие при напряжении трещины тормозятся при попадании в пустоту – пору – границу. Благодаря такому механизму упрочнения возможно либо минимизировать, либо полностью исключить образование трещин в покрытиях из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , нанесенных на формоизменяемые изделия.

Как показали испытания, для подобных матриц при радиусе изгиба  $\geq 10$  мм необходимый угол изгиба достигается без разрушения. Более того, матрицы из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при толщине  $\sim 30$  мкм способны выдерживать до 10-и изгибов без разрушения.

Рентгенофазовый анализ выращенных матриц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , дополнительно отожженных при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  в воздушной среде, не позволил достоверно идентифицировать фазу  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На дифрактограмме наблюдали пологое гало в диапазоне углов  $2\theta = 17\text{--}30^\circ$  и линию с экстремумом при  $2\theta = 23^\circ$ , что представлено на рисунке 8. Матрица может состоять из смеси оксидов  $\theta$ -,  $\delta$ - и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , согласно данным литературных источников. Однако традиционным представлениям соответствует то, что после термообработки при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  образуется именно  $\gamma$ -модификация  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

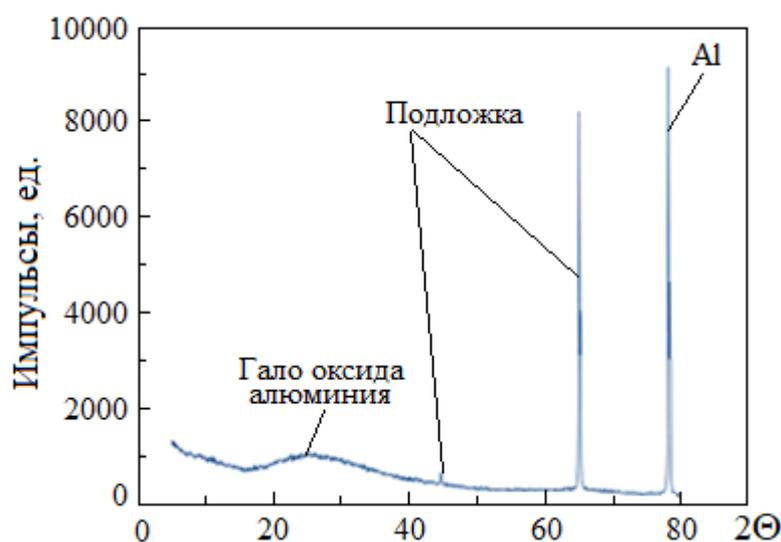


Рисунок 8 – Дифрактограмма образца нанопористого оксида алюминия, полученного анодированием в поликомпонентном электролите

Элементный состав покрытия, полученного при режимах смешанного анодирования, показан на рисунке 9. Наблюдаемую нестехиометрию оксида алюминия можно объяснить абсорбцией влаги из воздуха и анионными остатками электролита в составе матрицы.

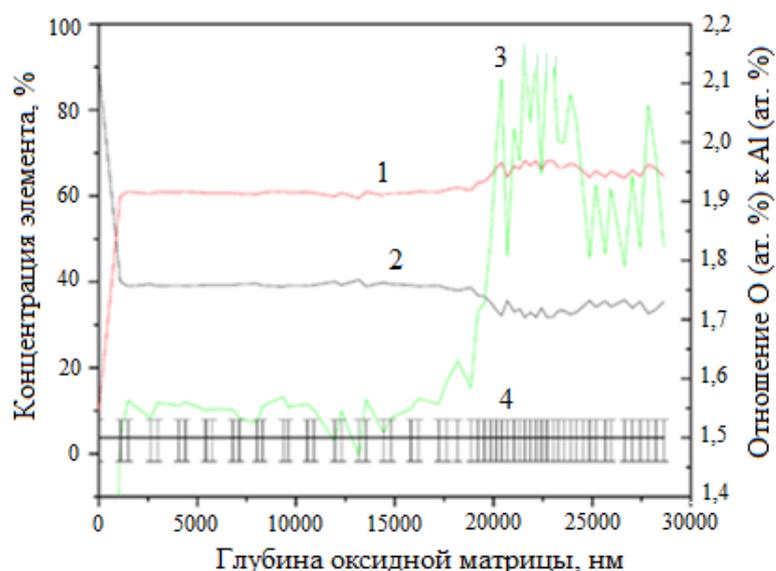


Рисунок 9 – Содержание Al и O по глубине матрицы из  $Al_2O_3$ :

1 – концентрация кислорода; 2 – концентрация алюминия; 3 – соотношение O/Al экспериментальное; 4 – среднее соотношение O/Al для оксида алюминия, по литературным данным

Испытания выращенных матриц покрытий из оксида алюминия на алюминиевой проволоке проводили по схеме трехточечного изгиба до  $\sim 120^\circ$  при различных скоростях изгиба. Образцы представляли собой алюминиевый провод ( $d=1,8$  мм) с покрытием из оксидного матричного слоя. После испытаний у образцов наблюдали трещины (рисунок 10).

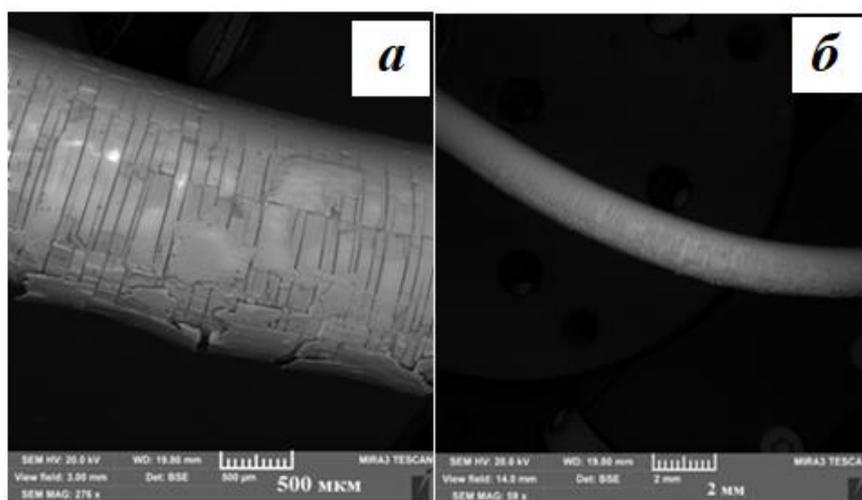


Рисунок 10 – Внешний вид образцов с керамической матрицей после изгиба

Тем не менее, несмотря на образование трещин, покрытие прочно держится на металлической основе, а трещины после снятия нагрузки не распространяются по

всему образцу. Поэтому можно предположить, что характер их распространения происходит либо по квазивязкому, либо по вязкому механизму.

Дополнительно провели исследования слоевой структуры матрицы на металлической подложке при температурах 300, 400, 500 и 600 °С и без металлической подложки при температурах 800, 900, 1000 и 1100 °С. Результаты показали, что вплоть до 1100 °С покрытие остается многослойным даже при прохождении фазовых переходов, когда рентгеноаморфный  $Al_2O_3$  трансформируется сначала в  $\gamma$ -, а затем в  $\alpha$ -модификацию. Однако при температурах выше 800 °С наблюдали коробление покрытия, что можно объяснить релаксацией напряжений в матрице.

Согласно результатам рентгенофазового анализа получаемые матрицы  $Al_2O_3$  являются рентгеноаморфными. Метод энергодисперсионного анализа (ЭДА) показал, что состав слоёв матриц  $Al_2O_3$  изменяется в соответствии с заданными электрохимическими параметрами анодировочной ванны.

Анализ кинетики роста многослойных матриц  $Al_2O_3$  позволил сделать вывод, что в данных системах изменение скорости роста подчиняется более сложным зависимостям, чем в случае формирования матриц из нанопористого  $Al_2O_3$  без слоевого строения. Определен режим травления многослойных матриц, обеспечивающий формирование наименьших по размеру трещин при изгибе образца.

Таким образом, разработан способ, позволяющий выращивать многослойные матрицы  $Al_2O_3$  с общей толщиной покрытия более 20 мкм. Такие матрицы могут различаться по составу, они состоят из большого количества слоёв заданного размера с толщиной от десятков до тысяч нанометров, имеющих хорошо различимые границы. Покрытия из таких матриц остаются формо- и термостабильными до 800 °С. Разработанный способ комбинированного пульсационного анодирования в поликомпонентных электролитах позволяет целенаправленно варьировать физико-химические и механические свойства покрытий.

В пятой главе представлены результаты исследований по заполнению канальных нанопор в матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Данная технологическая операция необходима по той причине, что нанопористое покрытие обладает недостаточно высокими электроизоляционными характеристиками. Канальные нанопоры в матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$  заполняли диоксидом кремния  $\text{SiO}_2$ , который образовывался на основе водного раствора тетраэтоксилана или аппрета 3-аминопропил-3-этоксисилана. Состав рабочего раствора был следующим:  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}:\text{H}_2\text{O}=1:1$  с добавкой 15 мол. %  $\text{HCl}$  и 0,05 мол. %  $\text{AlCl}_3$  в качестве каталитической добавки.

Количество осажденного  $\text{SiO}_2$  из раствора на основе ТЭОС (схема осаждения описана в данной главе) оценивали методом точечного энергодисперсионного анализа (ЭДА). Результаты исследований представлены на рисунке 11.

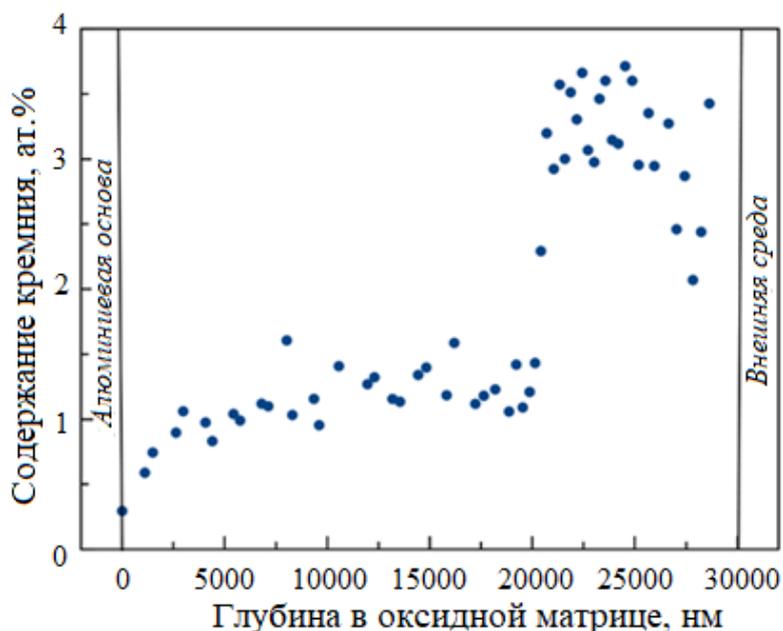


Рисунок 11 – Содержание Si по глубине нанопористой матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при использовании для заполнения растворов с тетраэтоксисиланом

Кроме этого, канальные поры нанопористой матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  заполняли наночастицами  $\text{SiO}_2$  электрофоретическим способом. Осаждение проводили из водного раствора, содержащего 1 мас. % частиц наноразмерного  $\text{SiO}_2$ , при  $\text{pH}=3$  и плотностях тока 1, 10, 100 и 1000  $\text{нА}/\text{см}^2$ .

Результаты ЭДА показали, что наиболее полное осаждение  $\text{SiO}_2$  в поры матрицы происходит при плотности тока 100 и 1000  $\text{нА/см}^2$  либо в отсутствии внешнего наложенного потенциала (рисунок 12).

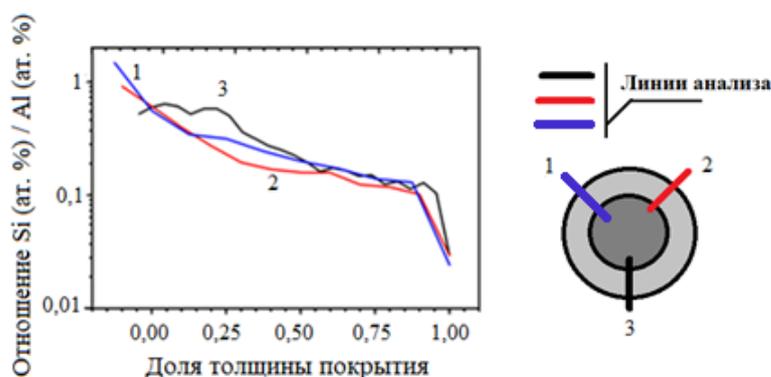


Рисунок 12 – Распределение Si по глубине матрицы нанопористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (осаждение  $\text{SiO}_2$  при плотности тока 1000  $\text{нА/см}^2$ ): 1, 2, 3 – линии анализа

Полученные покрытия имеют напряжение пробоя более 420 В, электрическое сопротивление – свыше 3 Мом, без разрушения выдерживают деформацию проволочного образца при его изгибе на радиус, равный 30-и диаметрам проволоки.

Покрyтия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , выращенные в сернокислых электролитах и заполненные алюмофосфатным связующим, не испытывали на формoизменение, поскольку они предназначены для использования в качестве стационарной изоляции. Данные покрытия обладают электрической прочностью не менее 27 МВ/м и электрическим сопротивлением не менее 1 МОм при установленном уровне напряжения 2500 В.

Многослойные покрытия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , выращенные из поликомпонентных электролитов, оценивали только при толщине слоя  $\geq 15$  мкм. Характерная для них электрическая прочность составляет не менее 16,4 МВ/м, величина электрического сопротивления – не ниже 0,5 МОм при установленном уровне напряжения 260 В.

Для композиционных покрытий на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с заполненными диоксидом кремния нанопорами электрическая прочность составила не менее 11,7 МВ/м, электрическое сопротивление – не менее 4,48 МОм при установленном уровне напряжения 427 В. При применении электрофоретического способа заполнения) для данного покрытия электрическая прочность составила не менее 14,5 МВ/м,

электрическое сопротивление – не менее 6,5 МОм при установленном уровне напряжения 500 В.

Полученные результаты исследований позволили разработать способ создания электроизоляционных композиционных покрытий на основе нанопористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Результатом выполненной работы является разработанная технология получения композиционных неорганических нанопористых покрытий на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом анодирования алюминия в моно- и поликомпонентных растворах электролитов.

2. На основании результатов экспериментальных исследований предложены составы водных электролитов для анодирования. Первый содержит 0,1 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 0,1 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0,1 М  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  и 1,3 М изопропанола, второй - 20 мас. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Разработаны методы и режимы получения оксидного покрытия (матрицы будущего композиционного материала) с применением комбинированного пульсационного анодирования. Использование переменных величин электрических параметров, например, чередования 75 В, 25 и 8,3 мА/см<sup>2</sup> с их приложением на заданные временные интервалы, и простых режимов с приложением постоянных токовых характеристик, позволило вырастить матрицы необходимой толщины. Многослойные матрицы толщиной свыше 20 мкм получены при применении комбинированных режимов анодирования в поликомпонентном электролите и однослойные (толщиной свыше 100 мкм) - путем анодирования при постоянных величинах приложенного тока в электролите, содержащем серную кислоту.

3. Предложены два эффективных варианта заполнения нанопор матриц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наночастицами. Первый способ заключается в химическом осаждении  $\text{SiO}_2$  в нанопорах при помощи введения в матрицу кремнийсодержащего органического компонента тетраэтоксисилана или аппрета 3-аминопропил-3-этоксисилана с их последующим разложением и образованием в порах наночастиц оксида кремния с размером от 20 до 80 нм. Второй способ включает электрофоретическое осаждение

частиц SiO<sub>2</sub> диаметром от 20 до 40 нм в канальные поры матрицы, имеющие диаметр менее 90 нм с последующей сушкой на воздухе или в вакууме.

4. Исследованные физико-химические и электрофизические свойства полученных композиционных покрытий свидетельствуют, что материалы, предложенные в диссертационной работе, обеспечивают необходимую степень электроизоляции проводов и обладают необходимыми для практического применения характеристиками. Напряжение пробоя составляет более 420 В, изделия с покрытием имеют хорошую деформационную способность.

5. Прилагаемые к диссертационной работе акты внедрения и испытаний подтверждают перспективу использования полученных композиционных наноструктурированных оксидных изоляционных покрытий из оксида алюминия толщиной от единиц микрометров до свыше 100 мкм и вводимым в нанопоры наполнителем из оксида кремния на предприятиях электротехнической и электронной промышленности России.

#### **Основные публикации по теме диссертационной работы:**

*Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:*

1. Юферов, Ю. В. Исследование условий получения нанопористого покрытия на алюминии марки А7Е методом анодного оксидирования / **Ю. В. Юферов**, М. В. Баранов, О. В. Стоянов, А. Р. Бекетов, А. Ф. Кокорин // Вестник технологического университета. – 2017. – 20(12). – С. 27-30. (0,46 п.л. / 0,11 п.л.)

2. Юферов, Ю. В. Композиционное неорганическое покрытие с нанопористой матрицей из оксида алюминия / **Ю. В. Юферов**, М. В. Баранов, О. В. Стоянов, А. Р. Бекетов // Вестник технологического университета. – 2017. – 20(12). – С. 35-37. (0,32 п.л. / 0,10 п.л.)

3. **Yuferov, Y. V.** Defects of porous self-structured anodic alumina oxide on industrial aluminum grades [Текст] / **Y. V. Yuferov**, F. M. Zykov, E. Malshakova // Solid State Phenomena. – 2018. – 284. – pp. 1134–1139. (0.40 п.л. / 0.32 п.л.) (Scopus)

4. **Yuferov, Y.** Forming complex geometry of nanopore by anodic oxidation of aluminum by pulsation method [Текст] / **Y. Yuferov**, A. Arnautov, A. Shak, A. Beketov. // AIP Conference Proceedings. – 2018. – 2015. – P. 020113. (0.28 п.л. / 0.22 п.л.) (Scopus, WoS)

5. Arnautov, A. Improvement of the electro insulating characteristics of anodic nanoporous aluminum oxide insulator by filling with silicon dioxide [Текст] / A. Arnautov, **Y. Yuferov**, F. Zykov, A. Chukin, V. Kudyakova, R. Shishkin // AIP Conference Proceedings. – 2019. – 2174. – P. 020004. (0.37 п.л. / 0.27 п.л.) (Scopus, WoS)

6. **Yuferov, Y.** Development of a technology for obtaining a multilayer nanoporous aluminium oxide [Текст] / **Y. Yuferov**, A. Arnautov, A. Shak, A. Beketov. // AIP Conference Proceedings. – 2019. – 2174. – P. 020188. (0.42 п.л. / 0.30 п.л.) (Scopus, WoS)

*Другие публикации:*

7. **Юферов, Ю.В.** Получение оксида алюминия со структурированными нанопорами на техническом алюминии методом электрохимического оксидирования / **Ю. В. Юферов** // III Международная молодежная научная конференция. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2016, 16-20 мая, 2016, Екатеринбург, С. 442-443. (0,07 п.л. / 0,07 п.л.)

8. **Yuferov, Y.V.** Technology development for obtaining a multilayer nanoporous aluminum oxide / **Y. V. Yuferov**, A.I. Arnautov, F. M. Zykov, A. V. Chukin, V. S. Kudyakova, R. A. Shishkin // VI Международная молодежная научная конференция. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019, 20-24 мая, 2019, Екатеринбург, С. 627-628. (0,07 п.л. / 0,04 п.л.)

9. **Yuferov, Y.V.** Insertion of silica into nanoporous alumina by chemical deposition technique / **Y. V. Yuferov**, A.I. Arnautov, F. M. Zykov, A. V. Chukin, V. S. Kudyakova, R. A. Shishkin // VI Международная молодежная научная конференция. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019, 20-24 мая, 2019, Екатеринбург, С. 374-375. (0,08 п.л. / 0,04 п.л.)