

ПРИМЕНЕНИЕ КИСЛОРОДНОГО БАРБОТИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА В ПРОЦЕССЕ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ДЕТАЛЕЙ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

**О.Е. Чуфистов, С.Б. Дёмин, Е.А. Чуфистов, Д.Е. Борисков
Пензенская государственная технологическая академия
Пензенский государственный университет**

Микродуговое оксидирование (МДО) является наиболее производительным методом анодного оксидирования в растворах электролитов. На поверхностях деталей из алюминиевых сплавов МДО позволяет получать оксидные покрытия, формирующиеся при взаимодействии ионов алюминия и кислорода в результате их встречного движения в каналах электрических пробоев оксидного слоя, а также в результате встречной диффузии через оксидный слой [1]. Высокие физико-механические свойства данных покрытий обуславливают применение МДО для решения широкого круга прикладных задач [2,3].

Дальнейшее расширение области практического применения МДО требует повышения технико-экономической эффективности

процесса, что может быть достигнуто за счет роста производительности и снижения энергоемкости МДО, а также за счет увеличения показателей физико-механических свойств покрытий и повышения их стабильности. В связи с этим представляется перспективным барботирование, которое позволяет перемешивать электролит, снижать его температуру и улучшать циркуляцию электролита около оксидируемых поверхностей деталей.

Традиционно при барботировании в процессе оксидирования применяется воздух, подаваемый под давлением в ванну с электролитом через трубопровод со специальным рассекателем на конце. Однако с учетом того, что образование оксидного покрытия происходит в процессе взаимодействия

кислорода, выделяющегося из электролита, и алюминия, находящегося в поверхностных слоях деталей, целесообразной представляется замена воздуха кислородом.

С целью проверки эффективности применения кислородного барботирования (КБ) в процессе МДО проведены комплексные исследования с использованием различных по форме и размерам деталей, изготовленных из алюминия АД0 и его сплавов АМг3, Д16. Обработку осуществляли непосредственно МДО и МДО с КБ в растворе едкого кали (5 г/л) и борной кислоты (20 г/л), при плотности тока на аноде 30 А/дм². Длительность обработки и температуру электролита изменяли в диапазонах 10...90 минут и 5...45°C соответственно. Перемешивание всего объема электролита в ванне осуществляли с помощью механической мешалки. Для снижения расхода кислорода электролит барботировали только в непосредственной близости от оксидируемой поверхности. Равномерность распределения кислорода обеспечивали применением специальных распылителей, а также сообщением оксидируемым деталям поступательного и вращательного движений. Давление в распылителях варьировали в диапазоне 0,1...0,3 МПа, расход кислорода на 1 дм² оксидируемой поверхности изменяли в диапазоне 2·10⁻³...8·10⁻³ м³ в минуту. Температуру кислорода варьировали от 5 до 25°C, расстояние (просвет) между распылителем и обрабатываемой поверхностью изменяли от 5 до 45 мм.

Толщину и пористость покрытий определяли с помощью металлографического микроскопа МИМ-8 и растровых электронных микроскопов JSM-7700F, JСХА-733 с использованием систем цифровой обработки изображения, обеспечивающих погрешность измерений не более 0,1%. Фазовый состав покрытий изучали с помощью дифрактометров ДРОН-3М и ДРОН-4 с использованием данных JCPDS по методике проведения количественного рентгенофазового анализа, обеспечивающей погрешностью не более 3% [4]. Твердость и напряжение пробоя покрытий измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3 и пробойной установки УПУ-1 соответственно.

С применением методик рационального планирования экспериментов были установ-

лены тренды закономерностей влияния давления в распылителях, расхода и температуры кислорода, а также просвета между деталью и распылителем на толщину и пористость покрытий. При этом было выявлено, что при контактировании распылителей с катодом получают покрытия с повышенной толщиной и пониженной пористостью. Это можно объяснить тем, что в пространстве между распылителем и оксидируемой поверхностью выделяющиеся из электролита анионы кислорода образуют с молекулами барботирующего кислорода анион-радикалы, в результате чего возрастает массоперенос кислорода к зоне взаимодействия с катионами алюминия, и активизируется образование оксида [5].

В дальнейших исследованиях с целью получения покрытий с максимальной толщиной и минимальной пористостью распылители контактировали с катодом. При этом были выбраны следующие значения параметров барботирования: давление в распылителях – 0,2 МПа, расход кислорода на 1 дм² оксидируемой поверхности – 5·10⁻³ м³ в минуту, температура кислорода – 5°C, просвет между деталью и распылителем – 20 мм. Отклонения значений данных параметров не превышали ±5%.

Микроструктурными исследованиями установлено, что КБ в процессе МДО способствует получению покрытий повышенной толщины. На рис. 1 показаны типичные зависимости толщины покрытий, полученных МДО и МДО с КБ на разных материалах при средних температурах электролита 5 и 45°C.

Ранее было установлено, что зависимость толщины покрытия от времени МДО и температуры электролита при описанных выше условиях имеет вид [6]:

$$\delta = k \cdot (1 - 0,9755^t) \cdot (1 - (t-5)/250), \quad (1)$$

где δ – толщина покрытия, мкм; t – время МДО, мин; t – средняя температура электролита в ванне, °C; k – эмпирический коэффициент, зависящий от составов оксидируемого материала и электролита. Проведенными исследованиями выявлено, что аналогичная зависимость для МДО с КБ имеет вид:

$$\delta = k \cdot (1 - 0,9725^t) \cdot (1 - (t-5)/325) \quad (2)$$

Примем за показатель производительности

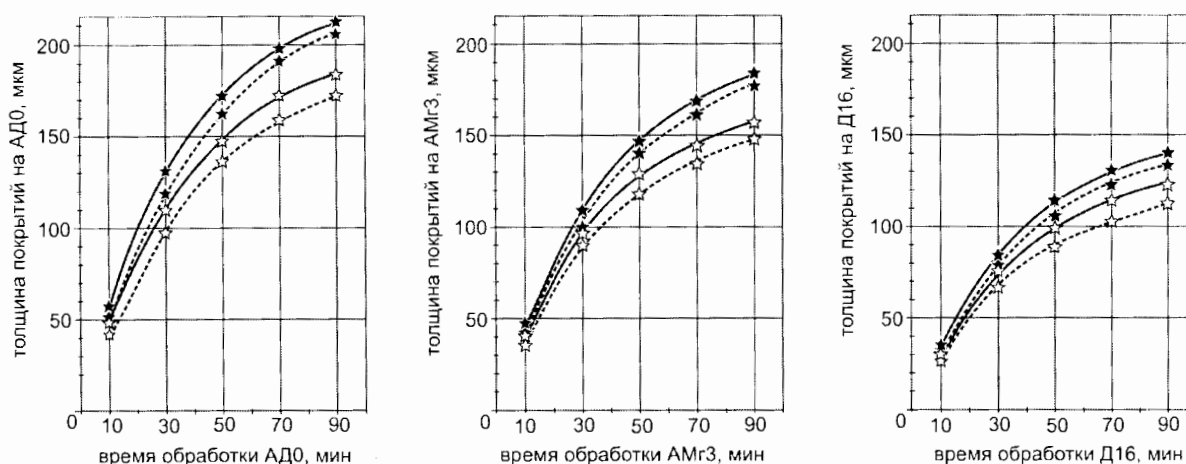


Рис. 1. Зависимости толщины покрытий от времени обработки:

★ - $t_{\text{эл}}=5^{\circ}\text{C}$; ☆ - $t_{\text{эл}}=45^{\circ}\text{C}$; — - МДО с КБ; - - - - МДО

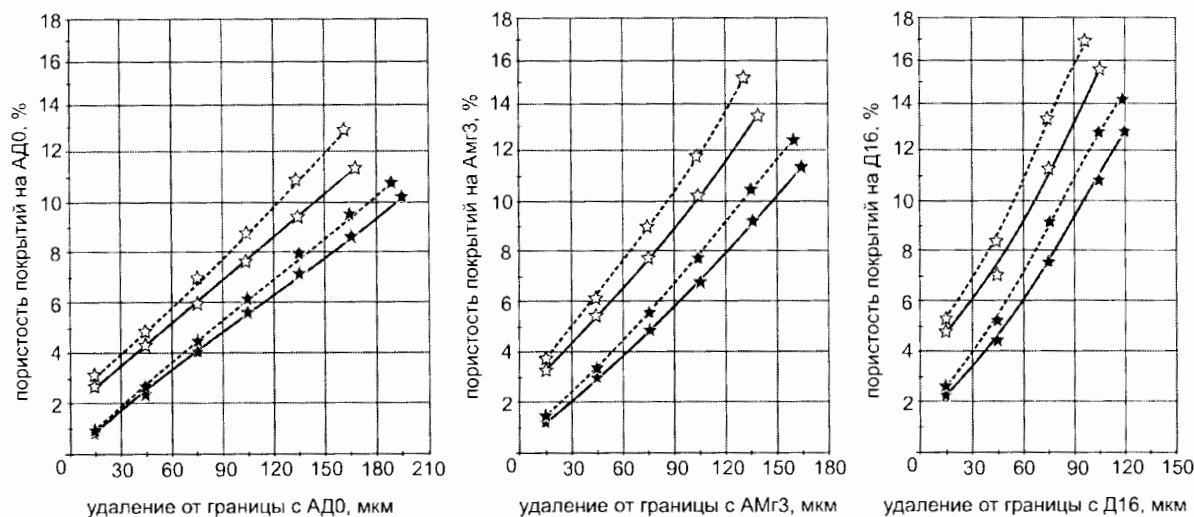


Рис. 2. Зависимости пористости покрытий от удаления от границы с металлом:

★ - $t_{\text{эл}}=5^{\circ}\text{C}$; ☆ - $t_{\text{эл}}=45^{\circ}\text{C}$; — - МДО с КБ; - - - - МДО

ти обработки отношение толщины покрытия к времени обработки. Тогда отношение производительности МДО с КБ к производительности МДО при средней температуре электролита 5°C будет равно $\ln 0,9725 / \ln 0,9755 = 1,124$. Следовательно, при данной температуре электролита КБ обеспечивает повышение производительности обработки примерно на 12%.

При повышении средней температуры электролита в ванне скорость роста толщины покрытий снижается. Однако при использовании КБ производительность обработки

снижается менее заметно, поскольку подача охлажденного кислорода предотвращает нагрев электролита вблизи оксидируемых поверхностей, препятствуя повышению интенсивности его растворяющего действия на формируемое покрытие. Поэтому при средней температуре электролита 45°C КБ обеспечивает повышение производительности обработки примерно на 20%.

Наряду с повышением скорости роста толщины покрытий, использование КБ обеспечивает снижение его пористости. На рис. 2 представлены зависимости пористо-

сти покрытий от удаления от границы с металлом, показывающие как изменяется пористость по поперечным срезам покрытий. Важно отметить, что КБ практически не вызывает изменения пористости покрытий около границы с металлом, но приводит к уменьшению интенсивности повышения пористости покрытия в направлении к его наружной поверхности. Наиболее заметно это проявляется при высоких значениях средней температуры электролита.

Рентгенофазовыми исследованиями выявлено, что КБ оказывает влияние на фазовый состав формируемых покрытий. В табл. отражен фазовый состав покрытий, полученных при средней температуре электролита 5 и 45°C и времени обработки 90 минут. Следует отметить, что КБ способствует повышению суммарного содержания в покрытии модификаций кристаллического оксида алюминия, особенно, доли наиболее твердой высокотемпературной модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

При более высоких температурах электролита образуются покрытия с меньшим содержанием кристаллического оксида алюминия.

Результаты исследования структуры и фазового состава подтверждаются результатами исследования твердости и напряжения пробоя формируемых покрытий. На рис. 3 представлены установленные зависимости изменения значений твердости по толщине покрытий, сформированных МДО и МДО с КБ, показывающие, что КБ вызывает незначительное повышение твердости покрытий вблизи границы с металлом, но заметно снижает интенсивность уменьшения значений данного показателя в направлении к наружной поверхности покрытия. Это согласуется с результатами исследований структуры и фазового состава, поскольку более высокие значения твердости имеют участки покрытия с пониженной пористостью и повышенным содержанием кристаллического оксида алюминия, особенно $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На рис. 4 показаны графики зависимости напряжения пробоя покрытий от времени оксидирования. Заметно, что КБ обеспечивает повышение напряжения пробоя покрытий. При этом относительный прирост напряжения пробоя превышает относительный прирост толщины покрытия, что указывает

на более высокую электрическую прочность покрытий, получаемых с применением КБ. Это также согласуется с результатами исследования структуры и фазового состава.

Следует отметить, что КБ дает возможность увеличивать производительность обработки отдельных участков поверхностей деталей и повышать свойства формируемых на них покрытий. На рис. 5 представлена схема обработки втулок из сплава АМгЗ, согласно которой КБ электролита проводилось только вблизи внутренних цилиндрических поверхностей. МДО данных поверхностей по традиционной технологии имеет заниженную производительность и не позволяет получать покрытия с высокими свойствами. Данное решение позволило увеличить производительность обработки внутренних цилиндрических поверхностей на 12%, а также повысить твердость и пробойное напряжение покрытий соответственно на 5...8% и 6...11%. При этом производительность обработки наружных цилиндрических поверхностей и свойства формируемых на них покрытий не претерпели значимых изменений.

В сочетании с вращательными и поступательными перемещениями оксидируемых поверхностей относительно распылителей КБ обеспечивает формирование более равномерных покрытий на деталях сложной формы. На рис. 6 представлена схема обработки стержней из сплава Д16, согласно которой КБ электролита проводилось около резьбовых поверхностей. МДО по традиционной технологии не обеспечивает высокой производительности обработки, а также высоких физико-механических свойств покрытий на впадинах резьбы, вследствие чего покрытия получают неравномерными и имеют большой разброс в значениях толщины, твердости и пробойного напряжения. Данное решение позволило, наряду с увеличением производительности обработки, повышением твердости и пробойного напряжения покрытий, обеспечить повышение равномерности данных характеристик, что выразилось в увеличении отношений их значений, измеренных на впадинах и выступах резьбы, на 5...10%.

Установленным фактам можно дать следующее объяснение. КБ, осуществляемое согласно описанным условиям, в процессе

Таблица. Фазовый состав формируемых покрытий

Обработка	Материал	Доли структурных составляющих покрытий					
		t=5°C			t=45°C		
		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	прочее	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	прочее
МДО	АДО	69	22	9	32	45	23
	АМг3	62	23	15	27	44	29
	Д16	23	39	38	12	47	41
МДО с КБ	АДО	75	20	5	43	39	18
	АМг3	66	21	13	35	41	24
	Д16	26	40	34	18	45	37

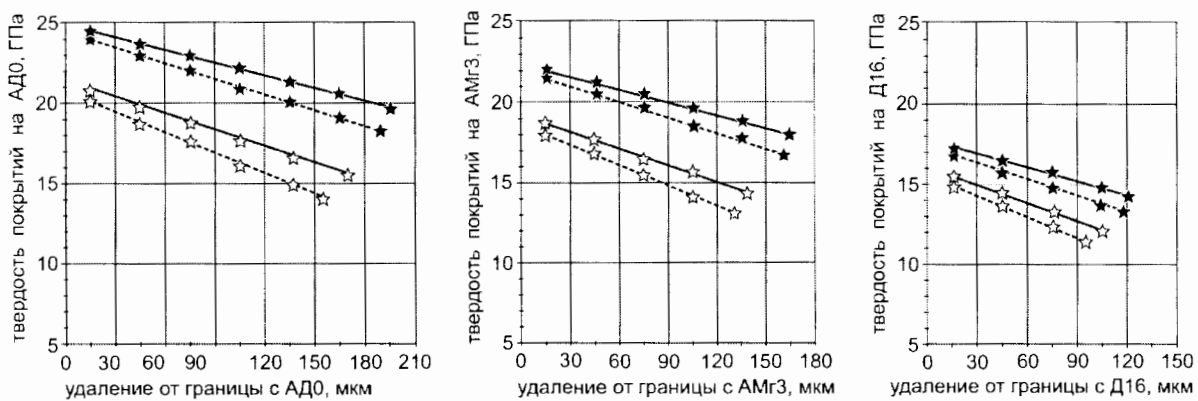


Рис. 3. Зависимости твердости покрытий от удаления от границы с металлом:

★ - $t_{\text{зн}}=5^\circ\text{C}$; ☆ - $t_{\text{зн}}=45^\circ\text{C}$; — - МДО с КБ; - - - - МДО

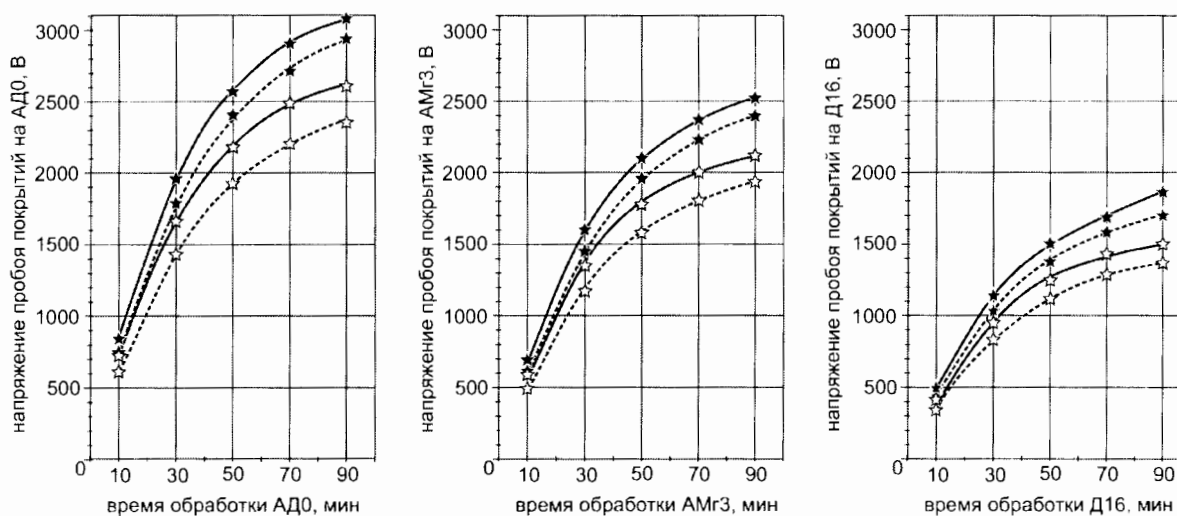


Рис. 4. Зависимости напряжения пробы покрытий от времени обработки:

★ - $t_{\text{зн}}=5^\circ\text{C}$; ☆ - $t_{\text{зн}}=45^\circ\text{C}$; — - МДО с КБ; - - - - МДО

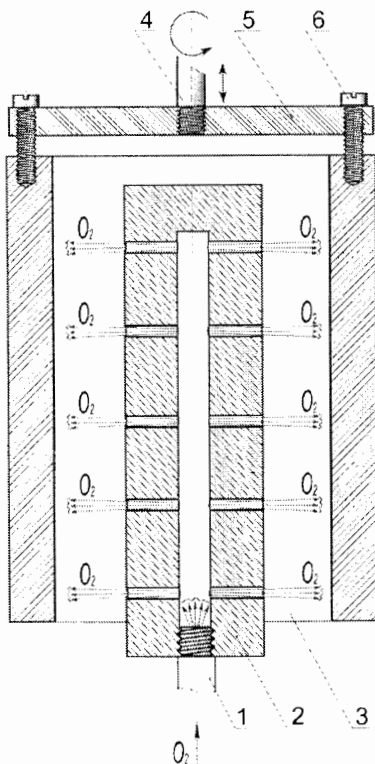


Рис. 5. Схема обработки отверстий втулок:

- 1 - трубопровод; 2 - распылитель;
3 - втулка; 4 - вал привода;
5 - скоба; 6 - винт

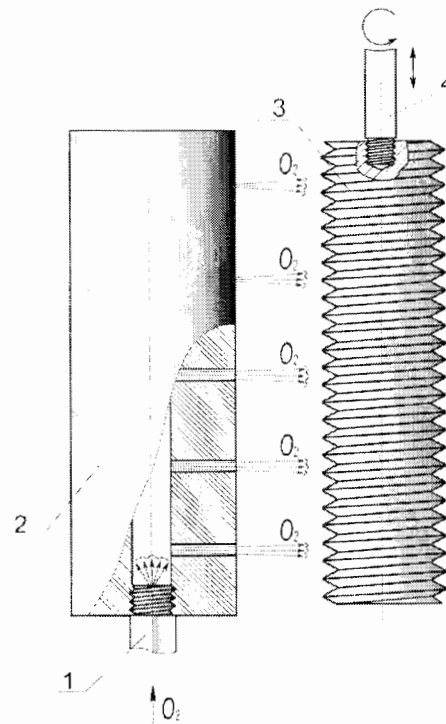


Рис. 6. Схема обработки резьбовой поверхности:

- 1 - трубопровод; 2 - распылитель;
3 - деталь; 4 - вал привода

МДО одновременно обеспечивает перемешивание и охлаждение электролита вблизи оксидируемой поверхности, а также насыщение его кислородом. Выделяющиеся из электролита анионы кислорода образуют с молекулами барботирующего кислорода анион-радикалы, которые позволяют увеличить массоперенос кислорода к зоне взаимодействия с катионами алюминия. Происходит активизация образования нового оксида и снижается интенсивность растворяющего действия электролита на данный оксид, что способствует повышению скорости роста толщины и уменьшению пористости покрытия. Поэтому электрические пробои данных покрытий возникают при повышенной разности потенциалов, и в каналах пробоев выделяется большее количество концентрированной энергии, обеспечивающее устойчивое образование наиболее твердой высокотемпературной модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В свою очередь, повышенная толщина, пониженная

пористость и повышенное содержание твердых фаз обеспечивают более высокие значения твердости, напряжения пробоа и электрической прочности покрытий.

КБ, в сочетании с перемещениями деталей, способствует улучшению циркуляции электролита вблизи оксидируемых поверхностей, особенно в местах, где она наиболее затруднена. В результате вблизи оксидируемой поверхности выравнивается температура и состав электролита, что приводит к нивелированию различий в протекании процесса оксидирования на всех участках поверхности, подвергаемой КБ. Это способствует получению покрытий с равномерным строением и физико-механическими свойствами на всей поверхности.

МДО с КБ прошло успешную апробацию в производственной практике при обработке деталей изделий широкой номенклатуры, позволив сократить длительность технологических процессов, снизить себестоимость

и расширить функциональные возможности изделий. При этом была показана эффективность применения данного подхода для обработки деталей из сплавов титана, циркония и других металлов.

По разработке подана заявка на получение патента РФ на изобретение.

Литература

1. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. – 126 с.

2. Атрощенко Э.С., Казанцев И.А., Чуфистов О.Е., Розен А.Е., Симцов В.В. Технология получения покрытий различного функционального назначения микродуговым оксидированием // Практика противокоррозионной защиты. 1999. - № 3 (13). - С.32-39.

3. Атрощенко Э.С., Чуфистов О.Е., Казанцев И.А., Камышанский С.И. Формирование

структуры и свойств покрытий, получаемых микродуговым оксидированием на изделиях из алюминиевых сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов, 2000. - №10. – С.34-38.

4. Колеров О.К., Скрябин В.Г., Калышенко М.Ф. О рентгенодифрактометрическом исследовании тонкой структуры поликристаллов // Заводская лаборатория, 1985, № 9. С.46-48.

5. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия: реакции и синтезы в практике органической химии и научно-исследовательской лаборатории / Пер. с нем. - М.: Мир, 1999. - 704 с.

6. Чуфистов О.Е. Изменение геометрических размеров изделий из алюминиевых сплавов в процессе обработки анодным оксидированием // Практика противокоррозионной защиты, 2006. - № 3 (41). С.49-53.