

МЕТОДЫ НАНЕСЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

О.Е. Чуфистов, Д.Е. Борисков (Пензенская государственная технологическая академия),
Е.А. Чуфистов (Пензенский государственный университет)

Микродуговое оксидирование деталей из алюминиевых сплавов с генерацией синглетного кислорода вблизи оксидируемых поверхностей

Разработан способ получения покрытий микродуговым оксидированием с генерацией синглетного кислорода вблизи оксидируемых поверхностей. Исследовано влияние генерации синглетного кислорода на структуру, фазовый состав и свойства покрытий. Установлено увеличение производительности оксидирования, а также толщины, твердости, износостойкости, напряжения пробоя и электрической прочности формируемых покрытий.

Is developed method of deposits formation by microarc oxidation with generation of singlet oxygen near by oxidized surfaces. Influence of generation of singlet oxygen on structure, phase composition and properties of deposits is investigated. Increase of oxidation productivity, and also increase of thickness, hardness, wear-resistance, disruption voltage and breakdown strength of formed deposits are established.

Микродуговое оксидирование (МДО) в растворах электролитов позволяет формировать на поверхностях деталей из алюминиевых сплавов оксидные покрытия с уникальным сочетанием показателей физико-механических свойств [1, 2]. Дальнейшее развитие техники требует увеличения производительности данного процесса и улучшения свойств покрытий. Для этого необходимо совершенствование традиционной технологии МДО.

МДО основано на взаимодействии кислорода, выделяющегося около поверхностей деталей из электролита, и алюминия приповерхностных слоев деталей. В связи с этим перспективен способ получения покрытий, при котором в процессе МДО осуществляется дополнительная подача охлажденного кислорода на оксидируемые поверхности. Это одновременно обеспечивает перемешивание, насыщение кислородом и снижение температуры электролита вблизи оксидируемых поверхностей деталей. При этом активизируется образование оксида и снижается интенсивность растворяющего действия электролита на данный оксид. В результате увеличивается скорость роста толщины покрытий, уменьшается их пористость, повышаются твердость и напряжение пробоя [3].

Дальнейшее повышение производительности МДО возможно посредством активации кислорода в зоне обработки за счет его перевода в электронно-возбужденное синглетное состояние, в котором у кислорода увеличивается окислительная способность [4, 5].

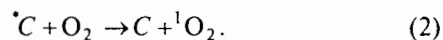
Устойчивое образование синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$) основано на взаимодействии молекулярного кислорода и определенного фотосенсибилизатора, находящегося в возбужденном состоянии. Для возбуждения фотосенсибилизатора используется лазерное излучение:



где C и *C – молекула фотосенсибилизатора соответственно в исходном и возбужденном состоянии;

$h\nu$ – энергия кванта лазерного излучения.

Возбужденная молекула фотосенсибилизатора взаимодействует с молекулярным кислородом, обеспечивая его перевод в синглетное состояние [4]:



В целях выработки обоснованных рекомендаций по увеличению производительности МДО и повышению показателей физико-механических свойств формируемых покрытий за счет генерации ${}^1\text{O}_2$ проведены комплексные исследования.

В процессе исследований использовали цилиндрические образцы из алюминия АД0, его сплавов АМг3 и Д16. Оксидирование продолжительностью 10...90 мин проводили в растворе борной кислоты (20 г/л) и едкого кали (5 г/л) при температуре 5...45 °С и анодной плотности тока 30 А/дм². Кислород, имеющий температуру 10 °С, подавали на образцы по нормам к оксидируемым цилиндрическим поверхностям.

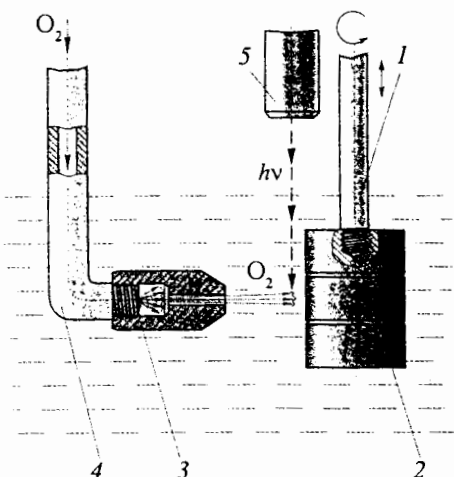


Рис. 1. Схема обработки образцов:

1 – вал привода; 2 – оксидируемый образец; 3 – жиклер; 4 – трубопровод; 5 – источник лазерного излучения

стям через жиклеры с калиброванными отверстиями диаметром 1,0 мм согласно схеме, приведенной на рис. 1. Для равномерного распределения кислорода по оксидируемым поверхностям образцам сообщали поступательное и вращательное движение с помощью приводного механизма, на выходном валу которого закрепляли образцы. В качестве фотосенсибилизатора $^1\text{O}_2$ использовали метиленовый голубой, изменяя его концентрацию в растворе электролита в интервале 0,2...1,1 г/л. Для возбуждения метиленового голубого применяли точечный источник лазерного излучения "Квант" (Cs-лазер) мощностью 2,0 кВт, устанавливая его так, чтобы лазерное излучение воздействовало на выходящую из отверстия жиклера струю кислорода на расстоянии 1...2 мм от оксидируемой поверхности.

Обработку образцов проводили тремя способами: способ 1 – МДО по традиционной технологии [1, 2]; способ 2 – МДО с подачей молекулярного кислорода на оксидируемые поверхности [3]; способ 3 – МДО с генерацией $^1\text{O}_2$ вблизи оксидируемой поверхности.

Микроструктуру формируемых покрытий исследовали с помощью оптического микроскопа МИМ-8 и растровых электронных микроскопов JSM-T330, JSM-7700F, JСХА-733 с использованием систем цифровой обработки изображения. Фазовый состав покрытий изучали с помощью дифрактометров ДРОН-3М и ДРОН-4 с применением изданий JCPDS. Микротвердость и напряжение пробоя покрытий измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3М и пробойной установки УПУ-1 соответственно. Износостойкость покрытий определяли по результатам испытаний на трение и изнашивание по схеме вал–втулка на машине трения УМТ-1, в которую были внесены конструктивные изменения.

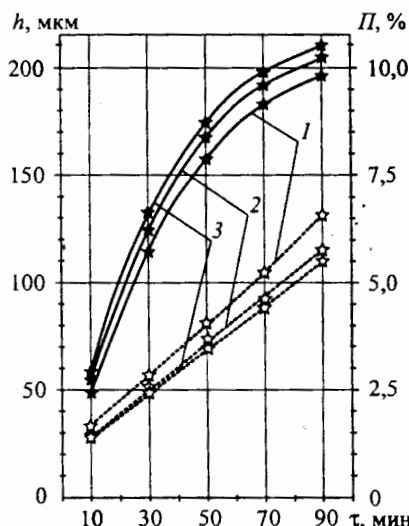


Рис. 2. Зависимости толщины h (сплошные линии) и пористости $П$ (штриховые линии) покрытия на сплаве АД0 от времени обработки τ способами 1 (1), 2 (2), 3 (3)

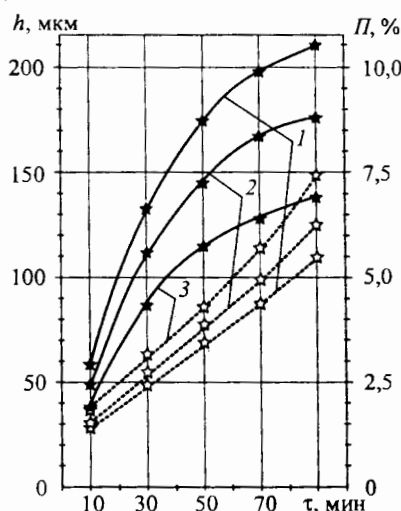


Рис. 3. Зависимости толщины h (сплошные линии) и пористости $П$ (штриховые линии) покрытий на сплавах АД0 (1), АМг3 (2) и Д16 (3) от времени обработки τ способом 3

Микроструктурными исследованиями установлены закономерности изменения толщины и пористости покрытий. На рис. 2 и 3 приведены типичные зависимости толщины и пористости покрытий от времени обработки при средней температуре электролита 15 °С. Графики показывают, что способ 3 обеспечивает получение на алюминии АД0 покрытий с повышенной толщиной и пониженной пористостью. При этом на АД0 получаются более толстые и менее пористые покрытия, чем на сплавах АМг3 и Д16.

Ранее было выявлено [6], что зависимость толщины покрытия h (мкм) от температуры электролита t

(°C) и времени обработки τ (мин) способом 1 можно представить в следующем виде:

$$h = k(1 - 0,9755^\tau) \left(1 - \frac{t-5}{250}\right), \quad (3)$$

где k – эмпирический коэффициент (для АД0, АМг3 и Д16 $k = 230, 195$ и 150 соответственно).

Исследованиями установлено, что аналогичные зависимости для способов 2 и 3 можно соответственно описать формулами

$$h = k(1 - 0,9725^\tau) \left(1 - \frac{t-5}{325}\right); \quad (4)$$

$$h = k(1 - 0,9705^\tau) \left(1 - \frac{t-5}{325}\right). \quad (5)$$

Примем в качестве показателя производительности отношение толщины формируемого покрытия к длительности обработки. Тогда отношение значений производительности разных способов равно отношению значений длительности обработки, обеспечивающих получение покрытий равной толщины при соответствующих способах. Следовательно, при средней температуре электролита в ванне $t = 15^\circ\text{C}$ производительность способа 2 выше, чем способа 1 на $(\ln 0,9725 / \ln 0,9755 - 1) \cdot 100 = 12,4\%$, а производительность способа 3 выше, чем способа 1 на $(\ln 0,9705 / \ln 0,9755 - 1) \cdot 100 = 20,7\%$. При повышении средней температуры электролита производительность всех трех способов снижается. Однако для способов 2 и 3 она снижается менее заметно, поскольку подача охлажденного кислорода предотвращает нагрев электролита вблизи оксидируемых поверхностей, что препятствует повышению интенсивности его растворяющего действия на формируемое покрытие.

Как показали фрактографические исследования, для всех формируемых покрытий характерны постепенное увеличение размеров зерен и снижение доли транскристаллитных разрушений в направлении от границы с металлом к наружной поверхности. При этом около границы с металлом размеры зерен покрытий, формируемых тремя рассматриваемыми способами при разных значениях температуры электролита и времени обработки, не имеют существенных различий и составляют $0,5 \dots 1,5$ мкм. Около наружной поверхности у покрытий, полученных способом 1, образуются зерна большего размера, чем у покрытий, полученных способами 2 и 3, причем при высоких значениях температуры электролита и времени обработки образуются укрупненные зерна с размерами, достигающими $3 \dots 4$ мкм. На рис. 4 показаны типичные фрагменты микрофрактограмм покрытий, сфор-

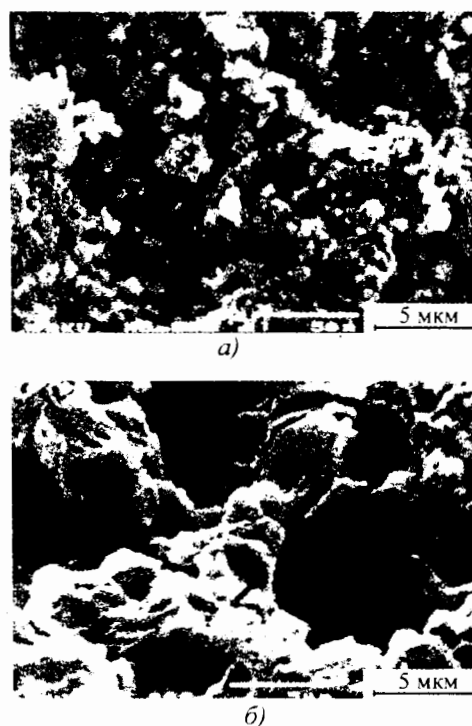


Рис. 4. Фрагменты микрофрактограмм покрытий: а – около границы с металлом; б – около границы с наружной поверхностью

мированных способом 1 на АД0 при температуре электролита 15°C за 90 мин.

Количественными рентгенофазовыми исследованиями, проведенными по методике, обеспечивающей погрешность не более 3% [7], установлены закономерности изменения фазового состава покрытий. На рис. 5 приведены диаграммы, отображающие фазовый состав покрытий, сформированных на АД0 при $t = 15^\circ\text{C}$. Диаграммы показывают, что способ 3 обеспечивает получение покрытий с максимальным содержанием фаз кристаллического оксида алюминия. Содержание данных фаз в покрытиях, формируемых на АМг3 и Д16, в среднем ниже на 15 и 30% соответственно. При этом в покрытиях с более высоким общим содержанием кристаллического оксида алюминия наблюдается повышенное содержание более твердой высокотемпературной модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и пониженное содержание менее твердой низкотемпературной модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Данные исследований микроструктуры и фазового состава покрытий подтверждаются статистическими результатами определения их твердости, износостойкости, напряжения пробоя и электрической прочности. В таблице приведены средние значения этих показателей свойств покрытий, сформированных на алюминии и его сплавах при $t = 15^\circ\text{C}$, $\tau = 90$ мин.

Значения показателей свойств покрытий

Материал детали	Способ	Толщина, мкм	Твердость, ГПа	Линейный износ, мкм	Напряжение пробы, В	Электрическая прочность, В/мкм
АД0	1	204,25	23,41...17,20	19,72	2904,19	14,22
	2	211,64	23,64...18,55	18,17	3061,06	14,46
	3	215,54	23,76...19,35	17,35	3170,59	14,71
АМг3	1	174,32	20,45...15,60	24,55	2391,47	13,72
	2	178,08	20,59...16,45	23,47	2495,71	14,01
	3	181,21	20,73...17,30	22,97	2574,96	14,21
Д16	1	133,47	16,09...12,45	32,14	1681,70	12,60
	2	137,44	16,22...13,10	29,51	1769,24	12,87
	3	139,55	16,29...13,65	28,03	1829,18	13,11

Указанные диапазоны значений микротвердости установлены измерениями в зонах, удаленных примерно на 15 мкм от наружной поверхности покрытия и от его границы с металлом. При этом выявлено снижение микротвердости в направлении от границы с металлом к наружной поверхности. Важно отметить, что микротвердость покрытий, полученных на одинаковых материалах разными способами, имеет близкие значения около границы с металлом и существенно различающиеся значения около наружной поверхности. При этом максимальные значения микротвердости покрытий достигаются способом 3, что согласуется с пониженной пористостью и повышенным содержанием твердого кристаллического оксида алюминия.

Приведенные в таблице значения линейного износа соответствуют испытаниям на трение и изнашивание в течение 30 мин в условиях сухого абразивного

трения. Износ покрытий, полученных способом 3, меньше износа покрытий, полученных способами 1 и 2. При этом покрытия, формируемые на АД0, имеют более низкую интенсивность изнашивания, чем покрытия на АМг3 и Д16. Эти данные согласуются с результатами исследования микроструктуры и фазового состава. Более высокая износостойкость одновременно обуславливается повышенным содержанием твердых фаз, пониженной пористостью, меньшим размером зерен и более развитой межзеренной связью.

Напряжение пробы покрытий, сформированных способом 3, также имеет повышенные значения, причем их электрическая прочность, представляющая собой среднюю напряженность электрического поля, при которой происходит пробой покрытия, также является наиболее высокой. Следовательно, более высокие значения напряжения пробы покрытий, формируемых способом 3, обеспечиваются не только их

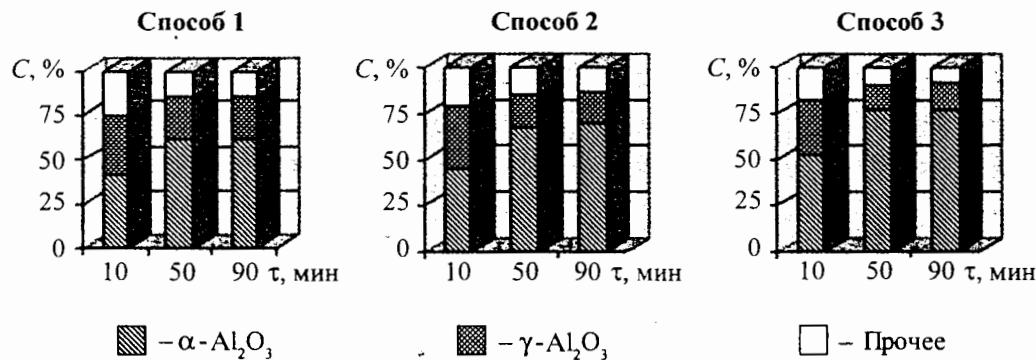


Рис. 5. Фазовый состав формируемых покрытий

повышенной толщиной, но и особенностями микро-структуры, что согласуется с пониженной пористостью данных покрытий.

Установленным фактам можно дать следующее объяснение. Генерация $^1\text{O}_2$ вблизи поверхностей деталей на начальной стадии оксидирования вызывает интенсивное окисление алюминия с ускоренным формированием покрытий повышенной толщины с пониженной пористостью. При увеличении длительности оксидирования возникают пробои покрытия. В каналах пробоев происходит ускоренное взаимодействие алюминия и кислорода, в том числе синглетного, в результате чего обеспечивается форсированное избыточное восстановление оксида на месте пробоя. При этом вследствие повышенной толщины и пониженной пористости покрытий пробои происходят при большей разности потенциалов, поэтому в каналах пробоя 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 физико-механические свойства покрытий.

МДО с генерацией синглетного кислорода 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.

Взаимоподтверждающие результаты исследований указывают на то, что генерация синглетного кислорода является резервом увеличения производительности МДО и улучшения физико-механических свойств покрытий на сплавах алюминия и других металлов.

По разработке подана заявка на получение патента РФ на изобретение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология получения покрытий различного функционального назначения микродуговым оксидированием / Э.С. Атрошенко, И.А. Казанцев, О.Е. Чуфистов и др. // Практика противокоррозионной защиты. 1999. № 3 (13). С. 32–39.
2. Формирование структуры и свойств покрытий, получаемых микродуговым оксидированием, на изделиях из алюминиевых сплавов / Э.С. Атрошенко, О.Е. Чуфистов, И.А. Казанцев и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2000. № 10. С. 34–38.
3. Заявка 2006138243 РФ. Способ получения покрытий / О.Е. Чуфистов, С.Б. Демин, Е.А. Чуфистов. Заявл. 30.10.06.
4. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия: реакции и синтеза в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории: пер. с нем. М.: Мир, 1999. 704 с.
5. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений: пер. с англ. М.: Мир, 1996. 464 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.
7. О рентгенодифрактометрическом исследовании тонкой структуры поликристаллов / О.К. Колеров, В.Г. Скрабин, М.Ф. Калышенко и др. // Заводская лаборатория. 1985. № 9. С. 46–48.

Уважаемые коллеги!

Первый номер журнала "Упрочняющие технологии и покрытия" за 2008 г. будет полностью посвящен памяти известного ученого-металловеда, одного из старейших преподавателей Белорусского национального технического университета, профессора, доктора технических наук Леонида Григорьевича ВОРОШНИНА, который ушел из жизни в июне 2006 г. В этом номере будут представлены статьи его учеников.

Публикации белорусских ученых в российских научных журналах чрезвычайно важны для развития международного сотрудничества между университетами и научными школами России и Белоруссии, которое является хорошей многолетней традицией.

*Проректор по научной и производственной деятельности БНТУ,
доктор технических наук, профессор Ф.А. Романюк*