

УДК 621.794:621.891

**И. И. Злотников<sup>1</sup>, С. В. Пискунов<sup>1</sup>, И. В. Захаров<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>к.т.н., доцент, ст. преподаватель, Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого, г. Гомель, Беларусь; <sup>2</sup>д.т.н., профессор, Павлодарский государственный университет имени С. Торайгырова, г. Павлодар, Казахстан

## **ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ**

*Исследован процесс микродугового оксидирования алюминия в щелочных электролитах, содержащих ионы переходных металлов (Co, Cu, Ni, Fe). Показано, что ионы металлов внедряются в структуру оксидно-керамического покрытия, увеличивая его механическую прочность и адгезию к полимерам. Разработанная технология позволяет управлять топографией, структурой и физическими свойствами получаемых покрытий.*

*Ключевые слова: микродуговое оксидирование, алюминиевые сплавы, оксидно-керамические покрытия, легирование, примесные ионы.*

### **ВВЕДЕНИЕ**

Сущность микродугового оксидирования (МДО) заключается в том, что под действием высокого напряжения, прикладываемого между находящейся в электролите деталью и электродом, на поверхности детали возникают мигрирующие точечные микродуговые разряды, под действием которых поверхностный слой детали оксидируется с образованием керамического покрытия, прочно сцепленного с основой. Технология МДО хорошо отработана для группы вентильных металлов и их сплавов (Al, Ti, Zr, Mg др.) т.е. металлов, на которых оксидные пленки, сформированные электрохимическим путем, обладают униполярной или асимметричной проводимостью в системе металл-оксид-электролит, причем положительный потенциал на металле, на котором образована анодная оксидная пленка, соответствует запирающему или обратному направлению, аналогичному полупроводниковому вентилю. В результате на поверхности анода формируется керамическое покрытие, состоящее преимущественно из кристаллического оксида материала анода (для

алюминия это корунд, для титана – рутил). Такие покрытия обладают повышенной твердостью, износостойкостью, высокими диэлектрическими свойствами и находят применение в различных областях техники. Регулируя составы электролита и режимы проведения оксидирования можно получать антикоррозионные и износостойкие, декоративные и диэлектрические, теплозащитные и упрочняющие покрытия [1-5]. Известно, что атомы легирующих элементов, входящие в состав оксидируемого алюминиевого сплава внедряются в кристаллическую решетку  $Al_2O_3$ , резко изменяя структуру и свойства получаемого керамического покрытия [1, 6]. Но такой способ направленного управления кристаллической структурой покрытия имеет очень ограниченное применение. Имеются литературные данные, свидетельствующие о том, что при микроплазменном оксидировании также возможен переход ионов металлов и неметаллов из электролита в объем формируемого оксидного слоя, что изменяет физико-химические свойства покрытия [7, 8]. Однако в настоящее время не только не разработан механизм направленного регулирования кристаллической структуры МДО-покрытий методом внедрения ионов из электролитов, но даже не накоплено достаточно фактов и закономерностей для создания феноменологической модели. Это связано с тем, что процесс МДО является крайне неравновесным термодинамическим процессом, неравновесность которого поддерживается постоянным подводом энергии большой плотности (около  $10^{10}$  Дж/м<sup>3</sup>) и вещества (ионы электролита).

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы является исследование особенностей МДО алюминия в силикатно-щелочных электролитах для установления закономерностей внедрения ионов поливалентных металлов из электролита в кристаллическую решетку  $Al_2O_3$  с целью направленного управления структурой и свойствами получаемых покрытий и создания новых керамических покрытий с улучшенными физико-техническими показателями.

Материалы и методы исследования. При проведении исследований использовали алюминиевую фольгу марки АД1 толщиной 100 мкм а пластины толщиной 1 мм, из которых изготавливали прямоугольные электроды площадью 10 см<sup>2</sup>. Процесс МДО алюминия проводили в симметричном анодно-катодном режиме с использованием переменного тока частотой 50 Гц при постоянной плотности тока равной 6 А/дм<sup>2</sup>; напряжение при котором формировали покрытия изменяли в пределах от 0 до 400 В. В качестве рабочих электролитов использовали растворы, содержащие натриевое жидкое стекло (ЖС) и гидроксид калия (КОН). Для обеспечения легирования получаемых покрытий примесными ионами в состав электролитов вводили водорастворимые соли поливалентных металлов: железа, кобальта, никеля и меди в количестве 0,1-0,5 г/л.

Для нанесения полимерных покрытий на обработанную методом МДО алюминиевую поверхность использовали полиамид 6 (ПА6). Покрытия формировали методом наплавления: порошкообразный полимер насыпали на исследуемый образец, прикатывали резиновым валиком через фторопластовую пленку и термообрабатывали при температуре 270-280 °С. Толщину получаемого покрытия задавали с помощью трафаретной рамки. Шероховатость поверхности образцов измеряли на профилографе «Калибр ВЭИ». Толщину и пористость керамических покрытий оценивали с помощью оптического микроскопа на поперечных шлифах. Микротвердость покрытий определяли по стандартной методике на приборе ПМТ-3 при нагрузке 2 Н. Прочность адгезионного соединения исходной и оксидированной фольги с наплавленным покрытием из ПА6 оценивали методом отслаивания покрытия под углом 180° на образцах шириной 10 мм на комплексе «Instron 5567» по стандартной методике при скорости 10 мм/мин. Напряжения пробоя оксидно-керамических покрытий проводили в соответствии с ГОСТ 6433.3 с использованием двух цилиндрических латунных электродов. Усилие контакта верхнего электрода с покрытием составляло 10 кПа. Измерения проводили на установке УПИ-3 с использованием переменного напряжения частотой 50 Гц.

**Результаты и обсуждение.** Основываясь на литературных данных [1-5] в качестве базового силикатно-щелочного электролита были выбраны водные растворы, содержащие ЖС и КОН, как наиболее технологичные, доступные и дешевые. Для определения оптимального состава базового электролита было изучено влияние соотношения ЖС и КОН на режимы формирования покрытия. На рисунке 1 приведены зависимости напряжения формирования покрытий от времени обработки в некоторых электролитах. Наиболее стабильными параметрами характеризуется процесс нанесения покрытия в электролите, содержащем 6,5 г/л ЖС (по сухому остатку) и 2,5 г/л КОН (кривая 1). Процесс может продолжаться в течение длительного (до 3 часов) времени в микроискровом и микродуговом режимах при постоянном напряжении около 400 В. В таком режиме были получены плотные и прочные покрытия толщиной до 120 мкм, состоящие практически из чистого оксида алюминия [6].

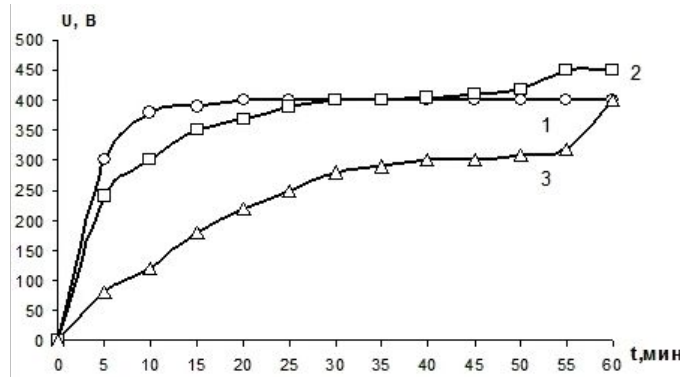


Рисунок 1 – Зависимости напряжения формирования покрытий от времени (пояснения по тексту статьи).

При использовании электролитов с меньшей концентрацией, например содержащего 5 г/л ЖС и 2 г/л КОН (кривая 2), процесс вначале идет аналогично первому режиму, однако, при достижении толщины оксидного покрытия около 50 мкм начинается заметное осаждение диоксида кремния, что приводит к разрыхлению поверхностного слоя покрытия и требует повышения напряжения, которое в дальнейшем ведет к переходу от микродугового к дуговому режиму и разрушению сначала отдельных участков, а затем и всего покрытия. При использовании электролитов с высоким содержанием ЖС (15 г/л) и КОН (6 г/л) процесс МДО начинается при более низких напряжениях, рост толщины происходит более интенсивно за счет осаждения диоксида кремния, что требует постоянного увеличения напряжения (кривая 3). Покрытия, получаемые по третьему режиму, только в самом нижнем слое толщиной до 20 мкм состоят из оксида алюминия, а далее все более обогащаются кремнием, и представляют собой алюмосиликаты различного состава. Поверхностный слой состоит практически полностью из чистого оксида кремния. При повышении напряжения свыше 400 В процесс переходит в дуговой режим и начинается постепенное разрушение покрытия. Оптимальное массовое отношение количества ЖС и КОН в электролитах, как показали проведенные исследования, составляет около 2,5.

После проведения процесса МДО образцы промывали сначала проточной, а затем дистиллированной водой и сушили при температуре 110-120 °С.

Свойства керамических покрытий, полученных по первому режиму в зависимости от времени МДО-обработки приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства керамических покрытий

Характеристика	Время МДО обработки, мин					
	0	10	20	30	40	60
Толщина, мкм	-	12	18	35	82	120
Микротвердость, ГПа	-	8,5	11,4	11,8	8,2	6,5
Пористость, см <sup>2</sup>	-	15	22	35	65	120
Напряжение пробоя, В	-	460	680	790	880	960
Шероховатость, Ra, мкм	0,065	0,065	0,09	0,14	0,25	0,32
Адгезия ПА 6 к покрытию, кН/м	1,32	1,38	1,45	1,48	1,52	1,50

Из таблицы 1 следует, что по мере возрастания толщины покрытия увеличивается напряжение пробоя, однако прямой пропорциональности между толщиной покрытия и величиной напряжения пробоя нет. Также при увеличении толщины покрытия увеличивается его пористость и шероховатость, и, как следствие, начиная с некоторой толщины, при этом снижается микротвердость. Кроме того из таблицы 1 следует, что адгезия ПА 6 к подложке так же возрастает одновременно с увеличением шероховатости и пористости покрытия, что говорит о преобладании механического фактора при формировании адгезионного соединения, хотя возможно и химическое взаимодействие полимера с материалом покрытия [9-11].

Проведенные исследования показали, что ведение в состав базового электролита ионов поливалентных металлов не оказывает принципиального влияния на характер протекания процессов МДО, лишь несколько понижается начальное напряжение формирования покрытия, что связано с увеличением проводимости раствора. Покрытия, полученные в таких электролитах, имеют характерную окраску, связанную с внедрением примесных ионов в кристаллическую структуру Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Свойства получаемых покрытий приведены в таблице 2. Покрытия формировали в электролите составом, г/л: ЖС – 6,5 (по сухому остатку), КОН – 2,5, соль металла – 0,4 в течение 40 мин; плотность тока поддерживалась равной 6 А/дм<sup>2</sup>, конечное напряжение 400 В.

Таблица 2 – Свойства модифицированных покрытий

Характеристика	Время МДО обработки, мин					
	0	10	20	30	40	60
Толщина, мкм	-	12	18	35	82	120
Микротвердость, ГПа	-	8,5	11,4	11,8	8,2	6,5
Пористость, см <sup>2</sup>	-	15	22	35	65	120
Напряжение пробоя, В	-	460	680	790	880	960
Шероховатость, Ra, мкм	0,065	0,065	0,09	0,14	0,25	0,32
Адгезия ПА 6 к покрытию, кН/м	1,32	1,38	1,45	1,48	1,52	1,50

Как следует из сравнения данных, приведенных в таблицах 1 и 2, внедрение легирующих ионов в состав керамического покрытия приводит к заметному увеличению механической прочности (микротвердости) и, особенно, адгезионной прочности с ПА 6. Интересно отметить, что адгезия ПА 6 к модифицированным покрытиям увеличивается в среднем на 40 %, хотя шероховатость поверхности при этом практически не изменяется. Это может свидетельствовать об увеличении роли химического взаимодействия между полимером и керамическим покрытием.

Химическое взаимодействие между полимером и модифицированной оксидной пленкой на поверхности алюминия может протекать по следующим механизмам. Известно [9], что наличие в полимере даже небольшого числа карбоксильных, амидных или гидроксильных групп значительно увеличивает адгезию, вследствие образования водородных связей с гидратированной поверхностью оксида алюминия. В случае дегидратированной поверхности  $Al_2O_3$  термоокисленный полимер взаимодействует с координационно-ненасыщенными ионами  $Al^{3+}$  с образованием на поверхности металла комплексных соединений [10]. Кроме того, при взаимодействии термоокисленных полимеров с оксидированной поверхностью алюминия образуются и связи типа  $Al-O-C$ ,  $Al-C-O$ ,  $Al-N$  [11].

В случае замены некоторых атомов  $Al$  на примесные атомы  $Cu$ ,  $Ni$ ,  $Fe$ , адгезия, как следует из таблиц 1 и 2 значительно возрастает, что может быть связано с более активным образованием химических связей типа  $Me-O-C$ .

Напряжение пробоя всех легированных покрытий оказалось меньше, чем у покрытий из чистого оксида алюминия. Это может быть связано с появлением полупроводниковых свойств, получаемых керамических покрытий.

Наличие примесных атомов в структуре оксидно-керамического покрытия было подтверждено по спектрам диффузного отражения, полученных на спектрофотометре Cary-300 компании Varian (США) в диапазоне длин волн 190-900 нм. В спектрах были обнаружены интенсивные пики поглощения с максимумами около 480 нм и 700 нм, характерные для ионов меди, внедренных в алюмосиликатные структуры. [12].

На рисунке 2 приведен характерный вид получаемых оксидно-керамических покрытий; хорошо просматривается мелкозернистая структура материала.

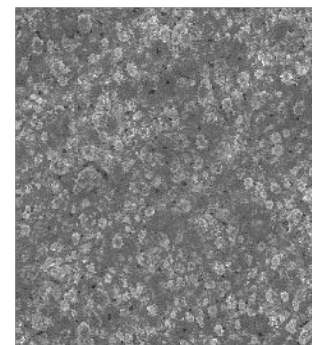


Рисунок 2 –  
Микрофотографии шлифа  
поверхности покрытия,  $\times 300$ .

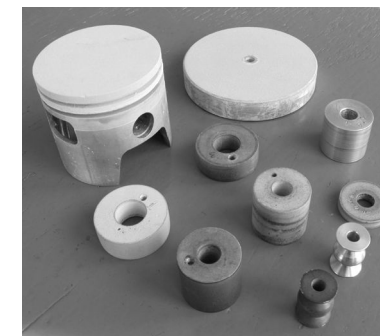


Рисунок 3 – Образцы с  
покрытием и заготовки для  
нанесения покрытий.

Разработанная технология нанесения модифицированных оксидно-керамических покрытий была апробирована для изготовления различных деталей (роликов-нитеводителей, элементов запорной арматуры) с упрочненной поверхностью. Опытные образцы изготавливали из алюминиевого сплава Д16 и после нанесения МДО-покрытий использовали взамен керамических. На рис. 3 показаны некоторые детали с покрытием, а также заготовки из алюминиевых сплавов для нанесения покрытий.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенные исследования показали, что легирование оксидно-керамических покрытий, получаемых методом МДО на поверхности алюминия ионами поливалентных металлов позволяет направленно управлять топографией, структурой и физическими свойствами получаемых покрытий. Это существенно расширяет области применения алюминиевых сплавов, в качестве конструкционных материалов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 **Белеванцев, В. И.** Микроплазменные электрохимические процессы. Обзор / В. И. Белеванцев, О. П. Терлева, Г. А. Марков // Защита металлов. – 1998. – Т. 34. – № 5. – С. 469-484.

2 **Мамаев, А. И.** Получение анодно-оксидных декоративных покрытий на сплавах алюминия методом микродугового оксидирования / А. И. Мамаев, Ю. Ю. Чеканова, Ж. М. Рамазанова // Физика и химия обработки материалов. – 1999. – № 4. – С. 41-44.

3 **Ерохин, А. Л.** Повышение фрикционных характеристик МДО-покрытий вакуумно-плазменной обработкой / А. Л. Ерохин, А. Меттьюз, С. Доуи, В. В. Любимов // Трение и износ. – 1998. – Т. 19. – № 5. – С. 642-645.

4 **Бердинов, В. Ф.** Нанесение керамических покрытий оксида алюминия микродуговым оксидированием / В. Ф. Бердинов, О. И. Пушкарев, В. А. Федоров // Огнеупоры и техническая керамика. – 1997. – № 1. – С. 16-17.

5 **Атрощенко, Э. С.** Области применения и свойства покрытий, получаемых микродуговым оксидированием / Э. С. Атрощенко, И. А. Казанцев, А. Е. Розен, Н. В. Голованова // Физика и химия обработки материалов. – 1996. – № 3. – С. 8-11.

6 **Федоров, В. А.** Состав и структура упрочненного поверхностного слоя на сплавах алюминия, получаемого при микродуговом оксидировании / В. А. Федоров, В. В. Белозеров, Н. Д. Великосельская, С. И. Булычев // Физика и химия обработки материалов. – 1988. – № 4. – С. 92-97.

7 **Богута, Д. Л.** Формирование при потенциалах искрения Р- и Ni-содержащих анодных покрытий на сплаве алюминия // Д. Л. Богута, В. С. Руднев, Т. П. Яровая [и др.] / Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 82. – № 8. – С. 1296-1300.

8 **Гнеденков, С. В.** Износостойкие и жаростойкие покрытия на поверхности алюминия / С. В. Гнеденков, О. А. Хрисанфова, А. Г. Завидная // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 82. – № 4. – С. 541-547.

9 **Берлин, А. А.** Основы адгезии полимеров / А. А. Берлин, В. Е. Басин. – М.: Химия, 1974. – 392 с.

10 **Дорфман, А. М.** Формирование координационных связей на границе оксид алюминия – полипропилен / А. М. Дорфман, А. М. Ляхович, С. М. Решетников // Защита металлов. – 1998. – № 2. – С. 134-138.

11 **Дорфман, А. М.** РФЭ-исследование взаимодействия модифицированного полипропилена с оксидом алюминия / А. М. Дорфман, А. М. Ляхович, В. И. Повстугар [и др.] // Защита металлов. – 1999. – Т. 35. – № 2. – С. 139-145.

12 **Марченко, З.** Фотометрическое определение элементов / З. Марченко. – М.: Мир, 1971. – 502 с.

Материал поступил в редакцию 01.03.16.

*И. И. Злотников<sup>1</sup>, С. В. Пискунов<sup>1</sup>, И. В. Захаров<sup>2</sup>*

**Алюминий бетіндегі ықшам доғалық оксидтеу әдісімен алынатын керамикалық жабындардың құрылысы мен қасиетіне қоспалық иондардың әсері**

<sup>1</sup>П. О. Сухов атындағы Гомель мемлекеттік техникалық университеті, Гомель қ., Беларусь.

<sup>2</sup>С. Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік университеті, Павлодар қ., Қазақстан.  
Материал 01.03.16 баспаға түсті.

*I. I. Zlotnikov<sup>1</sup>, S. V. Piskunov<sup>1</sup>, I. V. Zakharov<sup>2</sup>*

**Influence of impurity ions on structure and properties of ceramic surfaces prepared by micro arc oxidation on the surface of aluminum**

<sup>1</sup>P. Sukhov Gomel State Technical University, Gomel, Belarus;

<sup>2</sup>S. Toraighyrov Pavlodar State University, Pavlodar, Kazakhstan.

Material received on 01.03.16.

*Өтпелі металдардың (Co, Cu, Ni, Fe) иондарынан тұратын қорғасын электролиттерінде алюминийді ықшам доғалық оксидтеу үрдісі зерттелген.*

*Металдардың иондары оксидті-керамикалық жабындардың құрылымына енгізілетіні көрсетілген, оның полимерлерге адгезиясын және механикалық беріктігін арттырады. Әзірленген технология алынатын жабындардың топографиясымен, құрылымымен және физикалық қасиеттерімен басқаруға мүмкіндік береді.*

*There was explored the process of micro arc oxidation of aluminum in alkaline electrolytes containing ions of transition metals (Co, Cu, Ni, Fe). It is shown that metal ions are introduced into the structure of oxide-ceramic coating increasing its mechanical strength and adhesion to polymers. The developed technology allows you to control the topography, structure and physical properties of the coatings.*