

УДК 621.794:621.891

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МДО-ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Шаповалов В.М., Валенков А.М. (ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси», г. Гомель, Беларусь), Злотников И.И. (УО «Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого», г. Гомель, Беларусь)

*В статье исследован процесс микродугового оксидирования алюминия в щелочных электролитах, содержащих ионы переходных металлов (Co, Cu, Ni, Fe). Показано, что ионы металлов инкорпорируются в структуру оксидно-керамического покрытия и увеличивают его механическую прочность и адгезию к полимерам (ПА 6). Разработанная технология позволяет управлять топографией, структурой и физическими свойствами получаемых покрытий.*

Ключевые слова: микродуговое оксидирование, поливалентные металлы, электролит, покрытие, адгезия, механические характеристики, коэффициент трения, микроструктура.

### 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 и 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 вентиллю. В результате на поверхности анода формируется керамическое покрытие, состоящее преимущественно из кристаллического оксида материала анода (для алюминия это корунд ( $Al_2O_3$ ), для титана – рутил ( $TiO_2$ )). Такие покрытия обладают повышенной твердостью, термо- и износостойкостью 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, инкорпорируются в кристаллическую решетку  $Al_2O_3$ , значительно 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 инкорпорации 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 термоди-

намическим 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 инкорпорации ионов поливалентных металлов из электролита в кристаллическую решетку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для направленного управления структурой и свойствами получаемых покрытий и создания новых керамических покрытий с улучшенными физико-механическими показателями.

### Экспериментальная часть

При проведении исследований использовали алюминиевую фольгу марки АД1 толщиной 100 мкм и 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). Легирование получаемых покрытий примесными ионами осуществляли введением в состав электролитов водорастворимых солей поливалентных металлов: железа, кобальта, никеля и меди в количестве 0,1...0,5 г/дм<sup>3</sup>.

Для нанесения полимерных покрытий на обработанную методом МДО алюминиевую поверхность использовали полиамид 6 (ПА 6). Покрытия формировали методом наплавления: порошкообразный полимер насыпали на исследуемый образец, прикатывали резиновым валиком через фторопластовую пленку и термообработывали 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 ПА 6 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 исследований

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/дм<sup>3</sup> ЖС (по сухому остатку) и 2,5 г/дм<sup>3</sup> 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 полу-

чены плотные и прочные покрытия толщиной до 120 мкм, состоящие практически из чистого оксида алюминия [6].

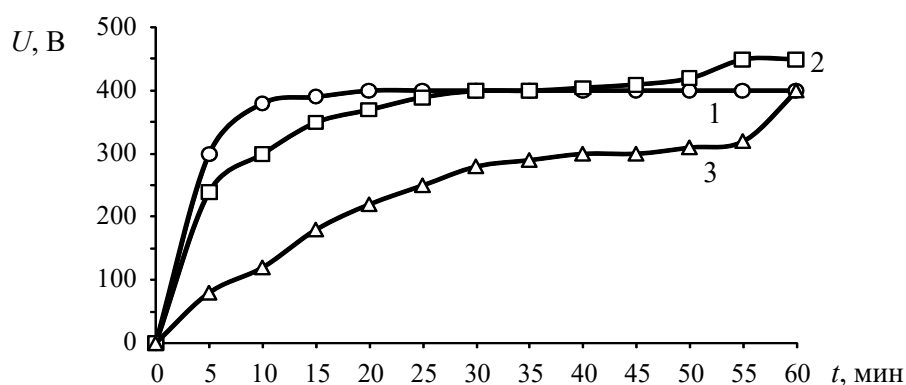


Рисунок 1. – Зависимости напряжения формирования покрытий от времени (пояснения по тексту статьи)

При использовании электролитов с меньшей концентрацией, например содержащего 5 г/дм<sup>3</sup> ЖС и 2 г/дм<sup>3</sup> 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/дм<sup>3</sup>) и КОН (6 г/дм<sup>3</sup>) процесс МДО начинается при более низких напряжениях, рост толщины покрытия 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 выше 400 В процесс переходит в дуговой режим, и начинается постепенное разрушение покрытия. Оптимальное массовое отношение количеств 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. – Физико-механические 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, R <sub>a</sub> , 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 введение 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 инкорпорированием примесных ионов в кристаллическую структуру  $Al_2O_3$ . Свойства получаемых покрытий приведены в таблице 2. Покрытия формировали в электролите составом, г/дм<sup>3</sup>: 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. – Физико-механические свойства модифицированных покрытий

Характеристика	Модификатор				
	CoSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>	FeSO <sub>4</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Толщина, мкм	65	70	70	60	65
Микротвердость, ГПа	12,5	13,0	13,0	12,5	12,5
Пористость, см <sup>-2</sup>	60	58	62	65	60
Напряжение пробоя, В	720	680	720	780	780
Шероховатость, R <sub>a</sub> , мкм	0,25	0,25	0,25	0,24	0,23
Адгезия к ПА 6, кН/м	2,25	2,28	2,14	2,15	2,15

Как следует из приведенных в таблицах 1 и 2 данных, инкорпорирование 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 интенсификации роли химического взаимодействия между макромолекулами полимера 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 металлорганических 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].

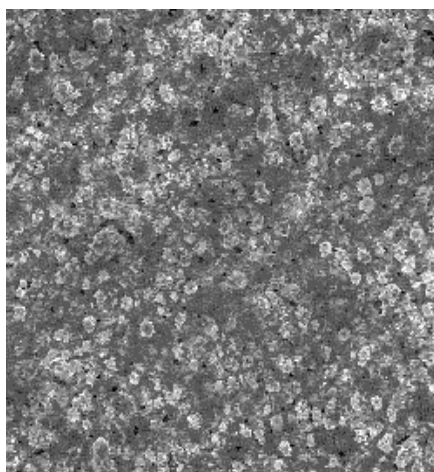
При замене некоторых атомов Al на примесные атомы Cu, Ni, Fe адгезия, как следует из таблиц 1 и 2, значительно возрастает, что может быть связано с более активным образованием в контактной области химических связей типа Me – O – C.

Напряжение пробоя всех легированных покрытий оказалось меньше, чем у покрытий из чистого оксида алюминия, что обусловлено появлением в формируемых керамических покрытиях полупроводниковых свойств, обусловленных присутствием в составе покрытий кристаллического диоксида кремния.

Наличие примесных атомов в структуре оксидно-керамического покрытия было подтверждено по спектрам диффузного отражения, полученным 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, инкорпорированных в алюмосиликатные структуры [12].

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

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 рисунке 3 показаны некоторые детали с покрытием, а также заготовки из алюминиевых сплавов для нанесения покрытий.



**Рисунок 2. – Микрофотографии шлифа поверхности покрытия, ×300**



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

### **Заключение**

Таким образом, проведенные исследования показали, что легирование оксидно-керамических покрытий, получаемых методом МДО на поверхности алюминия ионами поливалентных металлов, характеризуется увеличением физико-химического взаимодействия между полимером (ПА 6) и керамическим покрытием, что позволяет целенаправленно управлять топографией, структурой и физико-механическими свойствами получаемых покрытий. Это существенно расширяет области применения алюминиевых сплавов в качестве конструкционных материалов в различных областях техники.

### **Список использованных источников**

1. **Белеванцев, В.И.** Микроплазменные электрохимические процессы. Обзор / В.И. Белеванцев, О.П. Терлеева, 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. Повышение фрикционных характеристик МДО-покрытий вакуумно-плазменной обработкой / А.Л. Ерохин [и др.] // Трение и износ. – 1998. – Т. 19, № 5. – С. 642-645.
4. **Бердиков, В.Ф.** Нанесение керамических покрытий оксида алюминия микродуговым оксидированием / В.Ф. Бердиков, О.И. Пушкарев, В.А. Федоров // Огнеупоры и техническая керамика. – 1997. – № 1. – С. 16-17.
5. Области применения и свойства покрытий, получаемых микродуговым оксидированием / Э.С. Атрощенко [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 1996. – № 3. – С. 8-11.
6. Состав и структура упрочненного поверхностного слоя на сплавах алюминия, получаемого при микродуговом оксидировании / В.А. Федоров [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 1988. – № 4. – С. 92-97.
7. Формирование при потенциалах искрения Р- и Ni-содержащих анодных покрытий на сплаве алюминия / Д.Л. Богута [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. РФЭ-исследование взаимодействия модифицированного полипропилена с оксидом алюминия / А.М. Дорфман [и др.] // Защита металлов. – 1999. – Т. 35, № 2. – С. 139-145.
12. **Марченко, З.** Фотометрическое определение элементов / З. Марченко. – М.: Мир, 1971. – 502 с.

---

**Shapovalov V.M., Valenkov A.M., Zlotnikov I.I.**

### **Investigation of microarc oxidation coatings modified by ions of transition metals**

*The process of microarc oxidation of aluminum in alkaline electrolytes containing ions of transition metals (Co, Cu, Ni, Fe) is investigated. It is shown that metal ions are incorporated into the oxide-ceramic coating structure and increase its mechanical strength and adhesion to polymers (PA 6). The developed technology allows to control the topography, structure and physical properties of the coatings produced.*

*Key words: microarc oxidation, polyvalent metals, electrolyte, coating, adhesion, mechanical characteristics, coefficient of friction, microstructure.*

Поступила в редакцию 04.05.2017 г.