

На правах рукописи

Габралла Мохамед Эльхаг Мохамед

**«ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РЕЖИМА НА СВОЙСТВА
МИКРОДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ НА СПЛАВЕ Д16».**

05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

МОСКВА 2007

Работа выполнена в Московском государственном институте стали и сплавов (технологическом университете).

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор РАКОЧ А. Г.

Официальные оппоненты: доктор физико–математических наук,
профессор Чавчанидзе А.Ш.
(Московский Государственный
Университет Пищевых производств)
г. Москва

кандидат технических наук,
ведущий специалист отдела эксплуатации
Аналитического управления Костерина М.Л.
(ОАО «ВНИИСТ») г. Москва

Ведущее предприятие: Институт проблем технологии
микроэлектроники и особочистых
материалов РАН

Защита диссертации состоится «8» ноября 2007 г. в ____ час. на заседании диссертационного совета Д 212.132.03 при Московском государственном институте стали и сплавов (технологическом университете) по адресу: 110949, Москва, Ленинский проспект, 4, ауд____.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного института стали и сплавов (технологического университета).

Автореферат разослан «8» октября 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.ф-м.н

Я. М. Муковский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОБЛЕМЫ

Актуальность проблемы. Алюминиевые сплавы, являющиеся доминирующими конструкционными материалами во многих отраслях промышленности, в частности, в авиации, ракетостроении, судостроении, начинают вытеснять стали и твердые сплавы, используемые для изготовления деталей, применяемых в нефтяной и газовой промышленности, транспортном машиностроении, товаров широкого потребления. При этом обязательной операцией является нанесение на изделия из алюминиевых сплавов защитных покрытий.

Одним из наиболее перспективных методов нанесения покрытий на изделия и конструкции из алюминиевых сплавов является метод микродугового оксидирования (МДО).

Микродуговое оксидирование – сложный процесс получения покрытий на поверхности материала – рабочего электрода в режиме локальных микрозарядов, перемещающихся по его поверхности.

Этот метод в ряде случаев позволяет получать покрытия, характеризующиеся высокой твердостью, износостойкостью, защитно-коррозионными свойствами, адгезией к металлической основе, а система «алюминиевый или магниевый сплав – микродуговое покрытие» может иметь циклическую долговечность практически такую же, как соответствующий сплав из этой системы.

Вместе с тем, экспериментальные данные по фазовому и элементному составу различных слоев микродуговых покрытий, их свойствам, опубликованные в научной литературе, существенно отличаются.

Указанные противоречия, несомненно, связаны с технологическим режимом проведения процесса МДО алюминиевых сплавов. Выбор технологического режима, обеспечивающего получение микродуговых покрытий на алюминиевых сплавах с высокими и стабильными механическими свойствами, управление этим процессом возможно только при наличии

«инструмента» – корректной модели о механизме роста покрытий на этих сплавах.

Вместе с тем, одни исследователи считают, что основным механизмом, по которому протекает рост покрытий – диффузия и миграция реагирующих частиц через прилегающие к сторонам канала микроузла разогретым участкам оксидной пленки или их перенос по высокотемпературному каналу оксида, образующегося под микроузлом.

Другие предлагают следующие модельные представления о механизме роста микроузловых покрытий:

1) пробой парогазовой фазы, сформированной в сквозных порах оксидного покрытия вследствие анодного образования кислорода и джоулевого тепловыделения;

2) вынос плазмы на поверхность канала микроузла;

3) первоначальное экзотермическое взаимодействие окислителей с ювенильной поверхностью дна каналов микроузлов и последующее частичное окисление испаряющихся атомов металлических компонентов сплава.

Исследование по влиянию электрического режима проведения МДО на формирование металлокерамических слоев в микроузловых покрытиях, получаемых на алюминиевых сплавах, позволило бы, по нашему мнению, установить какая из предложенных моделей является корректной и, кроме того, углубить наши представления о механизме роста микроузловых покрытий на этих сплавах.

Цели и задачи исследования. Основной целью настоящей работы являлось разработка модельных представлений о механизме влияния электрического режима на формирование металлокерамических слоев в покрытиях при МДО алюминиевых сплавов в электролитах, содержащих относительно небольшие концентрации химических компонентов, после плазмо- и термохимических преобразований которых соответствующие оксиды осаждаются и входят в состав покрытия.

Для достижения поставленной цели проводили и исследовали:

- 1) критический анализ литературных данных по данной тематике;
- 2) обоснование выбора оптимального состава электролита для получения твердых и износостойких микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых сплавов;
- 3) влияние электрических режимов проведения МДО на:
 - а) элементный и фазовый состав различных слоев микродуговых покрытий, полученных на алюминиевых сплавах;
 - б) морфологию внешней поверхности и переходного слоя микродуговых покрытий;
 - в) адгезию микродуговых покрытий к сплаву Д16;
 - г) циклическую долговечность систем «микродуговое покрытие – сплав Д16»;
 - д) защитно–коррозионное свойство и микротвердость микродуговых покрытий.

Научная новизна. Предложены модельные представления о механизме влияния электрического режима на формирование металлокерамических слоев в покрытиях при МДО алюминиевых сплавов в электролитах, содержащих относительно небольшие концентрации химических компонентов, после плазмо– и термохимических преобразований которых соответствующие оксиды входят в состав покрытия.

В основе этих представлений:

1) первоначальные пробои парогазовой фазы, сформировавшейся в порах анодной пленки, которая образовалась на металлической поверхности дна сквозных пор в микродуговых покрытиях. Основные последствия этих микропробоев:

- а) образование над плазмой парогазовой фазы, перекрывающей сквозные поры микродугового покрытия;

б) экзотермическое окисление дна канала микроразряда окислителями плазмы и последующее частичное окисление испаряющихся атомов металлических компонентов сплава;

2) последующие пробои парогазовой фазы, перекрывающей сквозную пору микродугового покрытия. Основные последствия этих пробоев:

а) вынос оксидов и металлических компонентов с его дна на поверхность микродугового покрытия и образование парогазовой фазы, приводящей к невозможности протекания тока через канал микроразряда;

б) экзотермическое окисление дна канала этого микроразряда окислителями плазмы и последующее частичное окисление испаряющихся атомов металлических компонентов сплава, перекрывающих доступ окислителей к металлической поверхности.

Показано, что основная роль катодной поляризации рабочего электрода для получения микродуговых покрытий с высокими механическими свойствами – интенсивное охлаждение покрытия и контактирующих с ним слоев сплава и электролита вследствие перемешивания последнего выделяющимся водородом; т.е. катодный процесс – специфическая мешалка.

Установлено, что основной причиной высокой адгезии микродуговых покрытий к алюминиевому сплаву, одной и той же его циклической долговечности без – и с микродуговыми покрытиями, полученными при пропускании переменного тока между электродами, является строение переходного слоя – высокодисперсионная система, состоящая из Al и Al₂O₃ и кристаллов Al₂O₃ во внешней ее части, обеспечивающих «якорный» эффект.

Практическая значимость. Основная практическая ценность данной работы заключается в установлении оптимального технологического режима получения защитно–коррозионных микродуговых покрытий на алюминиевых сплавах с высокой микротвердостью, адгезией к металлической основе и при этом не ухудшающих их циклическую долговечность (сопротивление усталости).

Оптимальный технологический режим МДО алюминиевых сплавов – пропускание переменного тока между электродами с мягким электрическим режимом окончания процесса МДО в электролите 1 г/л NaOH, 6 г/л технического жидкого стекла (ТЖС).

Результаты данной работы были использованы при выполнении договора (2006 г.) с ОАО «Авиационный комплекс им. С.В. Ильюшина».

Апробация работы. Часть материалов диссертации была изложена в на III Всероссийской конференции «Физико–химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах», 8–14 октября 2006 г.

Публикации. По результатам работы опубликована статья, тезисы, одна статья прошла рецензию и находится в печати.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 частей, 5 глав, списка использованных источников из 133 наименований. Диссертация изложена на 132 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц и 52 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В аналитическом обзоре литературы кратко рассмотрены предлагаемые различными исследователями механизмы роста покрытий при проведении МДО алюминиевых сплавов. В большинстве работ, как обязательная стадия процесса, указывается стадия анодирования металлической основы. Диффузия и миграция реагирующих компонентов протекает на разогретых, лежащих рядом с – или под каналами микродуговых пробоев участках покрытия. При этом указывается, что происходит оплавление близлежащих к каналам микродуговых пробоев участков покрытия и металлической основы, вхождение из электролита оксидов в покрытие после плазмо- и термохимических преобразований его химических компонентов, типа Na_2SiO_3 , NaAlO_2 .

Вместе с тем, не отрицая возможность вхождения продуктов плазмо– и термохимических преобразований в состав покрытия, научные сотрудники

кафедры Защиты металлов и технологии поверхности Московского государственного института стали и сплавов убедительно доказывают, что одним из основных механизмов роста покрытий при МДО сплавов является не анодирование (и электрофорез), а первоначальное экзотермическое окисление металлической основы дна каналов разрядов после выноса плазмы на поверхность покрытия и затягивания в них окислителей, входящих в состав плазмы, с последующим окислением испаряющихся атомом металлов в этих каналах.

Очевидно, что, зная морфологию, фазовый и элементный состав различных слоев микродуговых покрытий, их механические свойства, можно определить какой из вышеперечисленных механизмов является наиболее корректным.

Однако, в работах различных исследователей приводятся противоречивые данные о составе и свойствах микродуговых покрытий. Возможно, последнее связано с различными технологическими, в том числе электрическими, режимами проведения процесса МДО алюминиевого сплава.

Методическая часть. В данной работе модификацию поверхностных слоев промышленных алюминиевых сплавов АД31, АМ5, Д16 осуществляли, используя емкостную установку с силовым управляющим трансформатором.

Электрические режимы получения микродуговых покрытий на алюминиевых сплавах:

- пропускание переменного тока ($i=15 \text{ А/дм}^2$) между электродами с жестким и мягким электрическим режимом окончания процесса МДО;
- пропускание постоянного тока ($i=15 \text{ А/дм}^2$) между электродами с жестким электрическим режимом окончания процесса.

Жесткий электрический режим окончания процесса – принудительное окончание МДО алюминиевого сплава после выхода U_A практически на максимальное значение при заданной постоянной плотности тока. Перед выключением установки на поверхности рабочего электрода интенсивно горели относительно крупные микроразряды.

Мягкий электрический режим окончания процесса – уменьшение амплитудного анодного напряжения U_A на 50 В и его стабилизация в течение 15 мин. При уменьшении U_A существенно уменьшается интенсивность горения микродуговых разрядов. Затем дополнительное уменьшение U_A на 10 В и его стабилизация на 10 мин.

При повторном уменьшении U_A отсутствовали видимые микродуговые разряды на поверхности рабочего электрода. Однако на кривой изменения мгновенных значений напряжения в анодный полупериод имелись осцилляции, указывающие на микропробой диэлектрического слоя, реализующегося внутри микродугового покрытия.

При проведении МДО алюминиевых сплавов наблюдали за изменением в анодный и катодный полупериод мгновенных значений тока и напряжения при помощи осциллографа Instek GOS–620.

МДО алюминиевых сплавов в основном проводили в щелочно–силикатном электролите с уменьшенным (до 6 г/л) содержанием ТЖС (модуль 2,9; плотность 1,45 г/см³) по сравнению с наиболее широко используемыми водными растворами, содержащими 10 ÷ 12,5 г/л ТЖС. Последнее связано с тем, что незначительное уменьшение скорости роста суммарной толщины микродугового покрытия при уменьшении концентрации ТЖС до 6 г/л в электролите приводит к увеличению скорости роста наиболее износостойкого рабочего слоя покрытия (рис. 1) по сравнению с таковым в водном растворе, содержащем 10 или 12,5 г/л ТЖС и щелочь.

После плазмо– и термохимических преобразований полимер–ионов, состоящих из шестичленных колец с повторяющимся радикалом $[\text{Si}_3\text{O}_7]^{2-}$ образуются окислители (O , O_2 , O^- , O^{2-} и т.д.) и SiO_2 . Последний не только осаждается на поверхность покрытия, но и втягивается в каналы микрозарядов. При высокотемпературном его взаимодействии с оксидом алюминия образуется или муллит ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$), или силлиманит (Al_2SiO_5), твердость и износостойкость которых намного ниже, чем у $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Рис. 1. Типичное строение микродуговых покрытий на алюминиевых сплавах

Окислители могут также втягиваться в каналы микропор, мигрировать и диффундировать через разогретые участки микродугового покрытия, а следовательно, окислять металлические включения и систему в переходном слое покрытия (см. стр. 21).

Рентгенофазовый анализ покрытий проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН–УМ с использованием монохроматизированного $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения. Применяли как симметричную, так и ассиметричную съемку.

Количественную оценку элементного состава различных слоев микродуговых покрытий проводили при помощи растрового электронного микроскопа JSM–6 700 F с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии JED–2 300F фирмы JEOL (Япония). Относительная погрешность количественного EDS анализа – не более 5 %.

Измерение толщин покрытий осуществляли при помощи ультразвукового прибора DualScore MP20. На контрольных образцах толщину покрытий определяли после изготовления поперечных шлифов, используя микроскоп Neophot.

Микротвердость различных слоев покрытий, полученных МДО образцов из сплава Д16, определяли при помощи металлографического микроскопа ПМТ-3.

Испытания на циклическую долговечность образцов из сплава Д16 без – и с микродуговыми покрытиями, полученными по различным электрическим режимам проведения их МДО, проводили специалисты центра «ЦНИИТМАШ – Аналитика – Прочность» в соответствии с ГОСТ 2.5.502–79.

Для количественной оценки адгезии микродуговых покрытий к сплаву Д16 были проведены испытания на универсальной машине ИР 505–50 в Межвузовском центре коллективного пользования МИСиС «Материаловедение – Metallургия». Рабочие поверхности образцов склеивали (клей «Polymer Metals Ceramium») в печи сопротивления ПК–12 при температуре 150 ± 10 °С. Временной предел прочности клея – не менее 110 МПа.

Оценку защитно–коррозионной способности микродуговых покрытий, полученных на сплаве Д16, проводили путем визуального осмотра образцов после их выдержки в водном растворе, содержащем 5,7 % NaCl, 0,3 % H₂O₂ как в течение суток (стандарт ASTM G110–92), так и в течение 72 суток.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РЕЖИМА НА СТРОЕНИЕ И СОСТАВ МИКРОДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ.

Морфология внешней поверхности микродуговых покрытий, полученных при пропускании переменного тока между электродами на сплавах АД31, Д16, АМ5, не зависит от электрического режима окончания процесса МДО. Типичная морфология внешней поверхности микродуговых покрытий представлена на рис. 2.

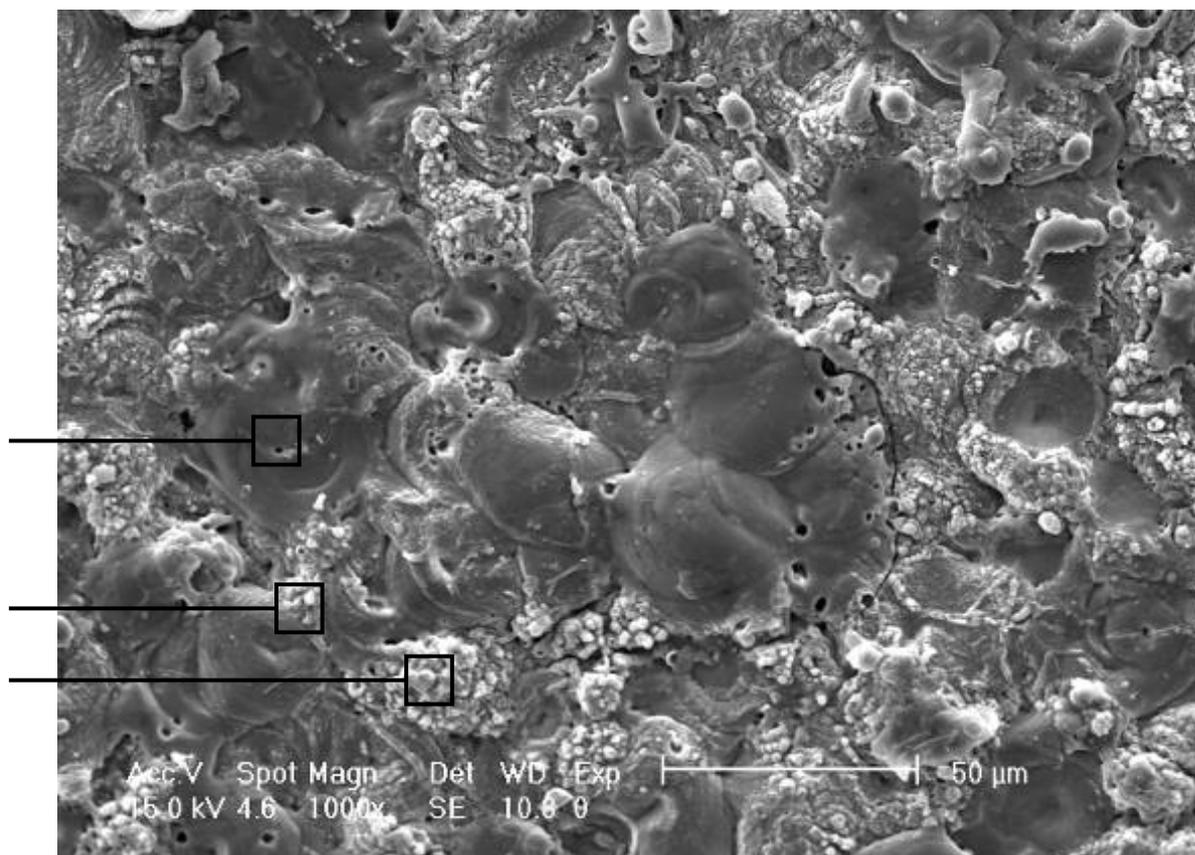


Рис. 2. Типичная морфология внешней поверхности микродуговых покрытий, полученных на алюминиевых сплавах при пропускании переменного тока между электродами ($\times 1000$).

Однако концентрация элементов во внешней части технологического – и в переходном слое, строение последнего после получения микродуговых покрытий при пропускании переменного тока между электродами с различным электрическим режимом окончания процесса МДО существенно отличаются.

После анализа, в основе которого лежит стехиометрическое содержания элементов в оксиде Al_2O_3 (40 % ат. Al и 60 % ат. O), экспериментальных данных, представленных в табл. 1, следует признать существование во внешних слоях либо:

- 1) гипотетических метастабильных оксидов алюминия (Al_xO , где $x > 1$);
- 2) большого количества металлической фазы (в основном Al).

Несомненно, последнее более вероятно.

Таблица 1

Элементный состав на различных местах внешнего слоя микродуговых покрытий, полученных в электролите (г/л) 1 NaOH, 6 ТЖС на сплавах Д16, АМ5 и АД31 при пропускании переменного тока между электродами и а) мягком и б) жестком электрическом режиме окончания процесса МДО; результаты EDS анализа

Сплав	Элемент	Кратер и участок, удаленный от него		Участок, удаленный от кратера		Кратер			
		% масс.	% ат.	% масс.	% ат.	% масс.	% ат.		
а)	Д16	O	41,05	55,01	45,00	60,38	33,86	46,19	
		Na	–	–	2,73	2,55	0,23	0,22	
		Al	37,67	29,92	7,53	6,00	54,98	46,46	
		Si	16,92	12,99	36,98	28,30	7,91	6,07	
		Cu	3,17	1,07	7,50	2,54	2,96	1,01	
		Mg	1,19	1,01	0,26	0,23	0,06	0,05	
	АМ5	O	40,93	54,57	47,37	61,68	33,98	46,58	
		Na	2,05	1,91	4,27	3,87	0,49	0,47	
		Al	38,63	30,47	7,28	5,49	59,70	48,54	
		Si	15,63	11,97	37,26	27,74	5,68	4,35	
		Cu	2,76	1,08	3,82	1,22	0,15	0,06	
	АД31	O	41,75	54,96	45,08	58,45	30,79	42,95	
		Na	1,82	1,67	2,60	2,35	0,40	0,39	
		Al	33,70	26,29	13,90	10,68	61,02	50,45	
		Si	22,73	17,08	38,42	28,52	7,79	6,21	
	б)	Д16	O	31,78	45,01	40,42	55,38	29,28	41,19
			Na	–	–	2,67	2,55	0,23	0,22
			Al	35,64	29,92	7,38	6,00	61,68	51,45
Si			28,50	22,99	42,65	33,30	7,58	6,07	
Cu			2,99	1,07	5,40	1,68	0,14	0,05	
Mg			1,09	1,01	0,25	0,23	1,09	1,01	
АМ5		O	31,49	44,57	32,74	56,68	29,61	41,58	
		Na	1,94	1,91	4,16	3,87	0,48	0,47	
		Al	36,30	30,47	6,92	5,49	64,31	53,54	
		Si	27,24	21,97	42,94	32,74	5,44	4,35	
		Cu	3,03	1,08	3,63	1,22	0,17	0,06	
АД31		O	31,37	44,30	35,94	49,45	22,40	32,95	
		Na	1,70	1,67	2,46	2,35	0,38	0,39	
		Al	31,40	26,29	13,09	10,68	69,29	60,45	
		Si	33,66	27,08	47,38	37,13	7,00	5,87	
		Cu	1,88	0,67	1,13	0,39	0,92	0,34	

Результаты EDS анализа возможно и не дают указанную в методике точность (5 %) при исследовании концентрации различных элементов, входящих в состав покрытий. Вместе с тем рентгенофазовый анализ, проведенный в скользящей геометрии (глубина анализируемого слоя приблизительно 7 мкм), также позволил установить наличие во внешних слоях микродуговых покрытий металлических включений (например, табл. 2).

Переходный слой в микродуговом покрытии, полученном при пропускании переменного тока между электродами с мягким электрическим режимом окончания процесса МДО алюминиевого сплава, состоит (рис. 3, табл. 3) из двух слоев: внутреннего высокодисперсной системы Al_2O_3 и Al; внешнего – из кристаллов Al_2O_3 и высокодисперсной системы, состоящей из Al_2O_3 и Al.

Таблица 2

Фазовый состав микродуговых покрытий. толщиной 55÷67 мкм, на сплаве АД31, полученных в электролите (г/л) 3 NaOH, 7 ТЖС при различных электрических режимах проведения процесса МДО. Ассиметричная съемка.

Режим	Фаза	Структурный тип	Объемная доля, %	Весовая доля, %	Периоды, анг
Переменный ток с мягким окончанием процесса	Al_2O_3 (корунд, тип D5.1)	hR10/1	50,2±0,1	55,2±0,1	A=4,757 C=12,989
	2 SiO ₂ · 3 Al ₂ O ₃ (муллит)	oP24/60	39,8±0,1	37,4±0,1	A=7,619 B=7,691 C=2,873
	Al (тип Al)	cF4/1	10,0±0,1	7,4±0,1	A=4,042
Переменный ток с жестким окончанием процесса	Al_2O_3 (корунд, тип D5.1)	hR10/1	57,2±0,1	63,0±0,1	A=4,753 C=12,992
	2 SiO ₂ · 3 Al ₂ O ₃ (муллит)	oP24/60	23,1±0,1	22,4±0,1	A=7,623 B=7,692 C=2,869
	Al (тип Al)	cF4/1	19,7±0,1	14,6±0,1	A=4,057
Постоянный ток с жестким окончанием процесса	Al_2O_3 (корунд, тип D5.1)	hR10/1	38,2±0,1	42,0±0,1	A=4,755 C=12,990
	2 SiO ₂ · 3 Al ₂ O ₃ (муллит)	oP24/60	60,3±0,1	56,9±0,1	A=7,622 B=7,697 C=2,871
	Al (тип Al)	cF4/1	1,5±0,1	1,1±0,1	A=4,048

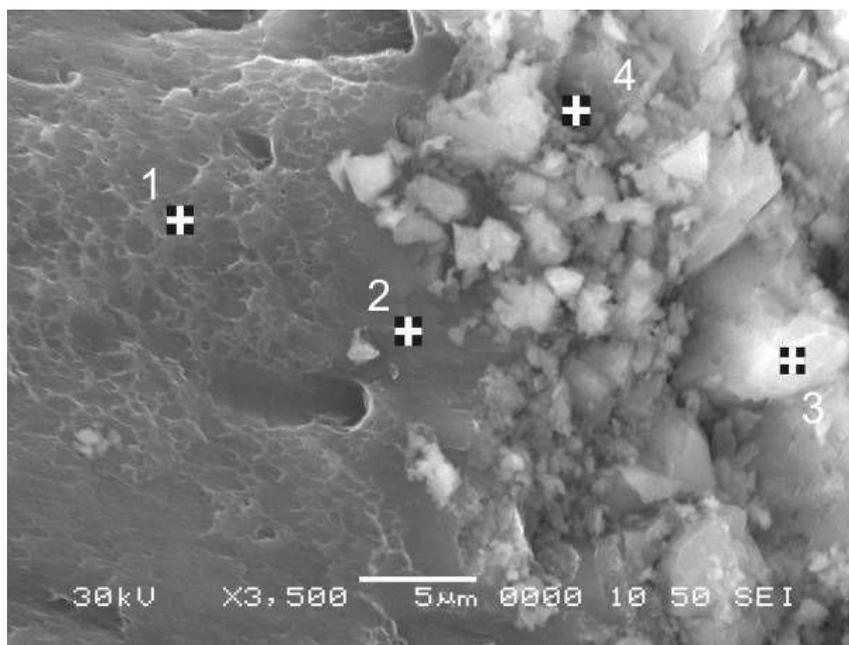


Рис. 3. Электронное изображение системы «сплав Д16 – переходный слой покрытия»; 1 – 4 – локальные места, в которых определяли элементный состав; микродуговые покрытия получали при пропускании переменного тока между электродами с мягким электрическим режимом окончания процесса МДО.

При жестком электрическом режиме окончания процесса процесса МДО алюминиевых сплавов, по сравнению с мягким, больше концентрация неокисленного алюминия во внешней части технологического слоя (табл. 3), однако в переходном слое отсутствует его внешний слой (рис. 4), формирующийся при мягком электрическом режиме окончания процесса МДО (рис. 3).

После проведения процесса МДО алюминиевых сплавов в гальваностатическом режиме при пропускании постоянного тока между электродами, рентгенофазового (табл. 2) и EDS анализа различных слоёв микродуговых покрытий установлено, что во внешней части технологического слоя практически отсутствует неокисленный алюминий, а переходный слой состоит из оксида алюминия с небольшим количеством металлических включений (отсутствует высокодисперсная система, которая формируется при проведении процесса МДО с пропусканием переменного тока между электродами).

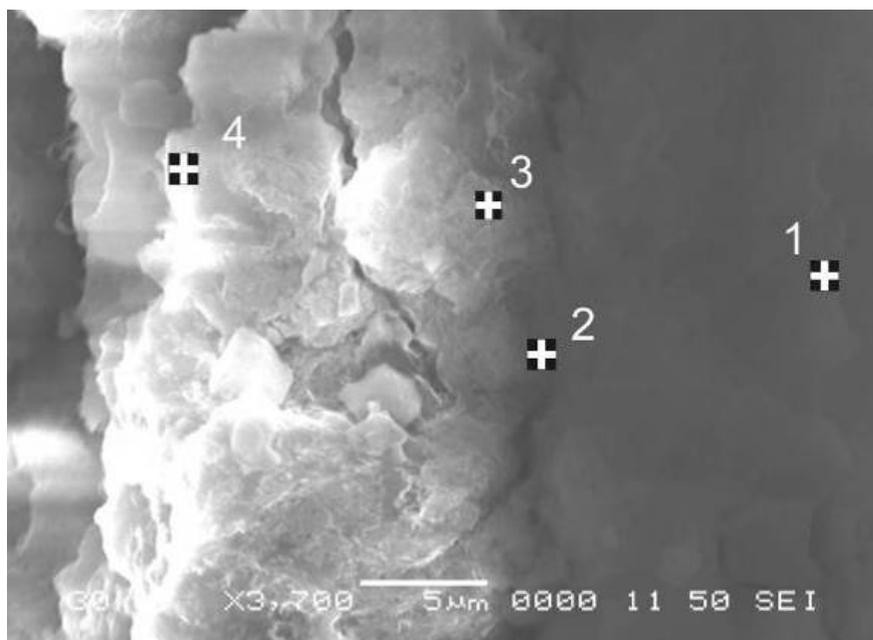


Рис. 4. Электронное изображение системы «сплав Д16 – переходный слой покрытия»; 1 – 4 – локальные места, в которых определяли элементный состав; покрытия получали при пропускании переменного тока между электродами при жестком электрическом режиме окончания процесса МДО.

Таблица 3

Элементный состав локальных мест системы «сплав Д16 – переходный слой покрытия», полученной при пропускании переменного тока и мягком электрическом режиме окончания процесса МДО; результаты EDS анализа.

Элемент	Точка 1		Точка 2		Точка 3		Точка 4	
	вес.%	ат.%	вес.%	ат.%	вес.%	ат.%	вес.%	ат.%
О К	–	–	17,90	27,43	44,07	58,27	30,02	43,36
Mg К	1,10	1,25	1,66	1,67	–	–	–	–
Al К	93,08	96,19	76,20	69,26	51,22	40,16	63,27	54,20
Cu К	5,82	2,56	4,24	1,64	4,71	1,57	6,71	2,44

Согласно литературным данным, после проведения МДО при пропускании переменного тока между электродами и самопроизвольном окончании этого процесса, практически, по всей толщине рабочего слоя микродугового покрытия расположены включения Al.

Следовательно, строение и состав сформированных микродуговых покрытий после проведения МДО алюминиевого сплава при различных

электрических режимах в электролитах с относительно небольшим содержанием химических компонентов, оксиды которых после плазмо- и термохимических преобразований входят в состав покрытий, такое, как представлено на рис. 5.

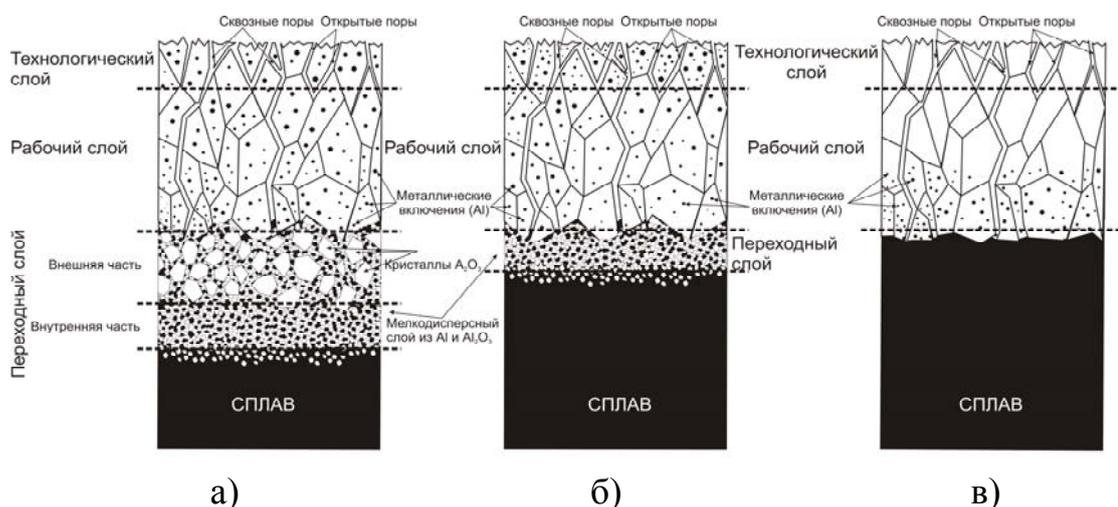


Рис. 5. Типичное строение микродуговых покрытий, формирующихся на алюминиевых сплавах при различных электрических режимах: а), б) при пропускании переменного тока между электродами с мягким (а) и жестким (б) окончанием процесса МДО; в) при пропускании постоянного тока с жестким электрическим режимом окончания процесса МДО.

Очевидно, что механические свойства систем «алюминиевый сплав – микродуговое покрытие», получаемых методом МДО, будут зависеть от электрического режима проведения этого процесса.

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ МИКРОДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ ОТ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РЕЖИМА ПРОВЕДЕНИЯ МДО СПЛАВА Д16

Установлено, что величина адгезии микродуговых покрытий к металлической основе в существенной степени зависит от электрического режима проведения МДО сплава Д16. Она уменьшается при переходе от проведения процесса МДО с мягким электрическим режимом его окончания к – с жестким электрическим режимом окончания этого процесса. При этом минимальная адгезия покрытия к сплаву – при пропускании постоянного тока

между электродами. Соответствующее уменьшение средней величины адгезии от наибольшего ее значения (105 МПа) – приблизительно в 3; 15 раз соответственно.

После сравнительных испытаний на циклическую долговечность образцов из сплава Д16 без – и с микродуговыми покрытиями было установлено, что покрытия, полученные при протекании между электродами:

1) постоянного тока с жестким электрическим режимом окончания процесса МДО значительно, не менее, чем в 3,5 раза, снижают сопротивление усталости (циклическую долговечность) сплава;

2) переменного тока с жестким электрическим режимом окончания процесса МДО снижают сопротивление усталости не более, чем на 10 %;

3) переменного тока с мягким электрическим режимом окончания процесса МДО не уменьшают циклическую долговечность сплава.

Только при наличии высокодисперсной системы, содержащей кристаллы оксида алюминия во внешней ее части, можно получать на поверхности алюминиевых сплавов микродуговые покрытия, которые, практически, не изменяют их циклическую долговечность и которые имеют высокую адгезию к нему.

Средние значения микротвердости микродуговых покрытий, полученных на сплаве Д16 при пропускании переменного тока с различным электрическим режимом окончания процесса, практически, не отличаются. Их значения в рабочем слое микродуговых покрытий равны или более 1800 НV.

Высоким защитно-коррозионным свойством обладают микродуговые покрытия, полученные на алюминиевом сплаве при пропускании переменного тока. При этом их защитно-коррозионная способность не зависит от электрического режима окончания процесса МДО. Видимые следы коррозии на поверхности образцов с микродуговыми покрытиями отсутствовали, а водные растворы с 5,7 % NaCl, 0,3 % H₂O₂ оставались прозрачными после их выдержки в нем не только в течение 1 сут., но и – более 70 сут.

При травлении образцов в свежеприготовленном 60 % водном растворе щелочи независимо от электрического режима окончания процесса МДО (в основное время проведения процесса пропускали переменный ток между электродами) через 24 мин происходило отслаивание микродуговых покрытий от металлической подложки. Последние эксперименты указывали на следующее:

1) металлические включения в технологическом (внешнем) и рабочем (внутреннем) слое покрытия окружены оксидами;

2) при травлении внешней слоя части высокодисперсной системы, содержащей неокисленный алюминий, переходного слоя, независимо от его толщины, происходит отслаивание основной части микродугового покрытия. После травления на поверхности сплава Д16 остается часть переходного слоя, толщиной 2-4 мкм.

МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РЕЖИМА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ МИКРОДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Наличие металлической фазы в микродуговых покрытиях при проведении процесса МДО с пропуском переменного тока между электродами является еще одним убедительным доказательством того, что их рост в электролитах с относительно небольшим содержанием химических компонентов, после плазмо- и термохимических преобразований которых соответствующие оксиды входят в состав покрытий, протекает вследствие экзотермического окисления дна каналов микроразрядов и последующего частичного окисления испаряющихся атомов алюминия. Последние перекрывают дальнейший доступ окислителей к дну канала разряда. Отличие в строении переходного слоя, формирующегося при проведении МДО алюминиевых сплавов при пропуске переменного тока с жестким – и мягким электрическим режимом окончания этого процесса (рис. 2; 3), наличие двух участков осцилляций на

кривой зависимости мгновенных значений анодного напряжения от времени (рис. 6) указывает на наличие микропробоя первоначально парогазовой фазы, сформированной вблизи дна канала сквозных пор (рис. 7 б), а затем паровой фазы, заполняющей на большую высоту этот канал (рис. 7 в).

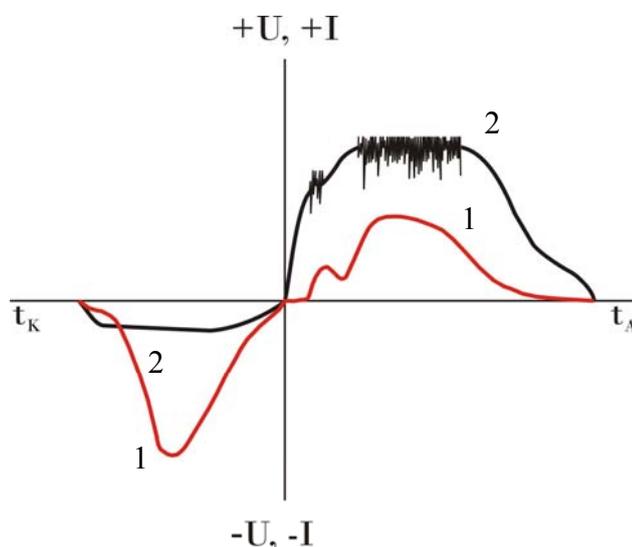


Рис. 6. Типичные зависимости мгновенных значений тока (1) и напряжения (2) от времени при протекании МДО сплава АД31.

Учитывая вышесказанное, можно с большой достоверностью считать, что механизм протекания МДО алюминиевых сплавов в этих электролитах следующий:

1) образование парогазовой фазы в порах анодной пленки, формирующейся на металлической поверхности дна сквозных пор в микродуговом покрытии (рис. 7 а) при увеличении напряжения в анодный полупериод – анодное выделение кислорода ($4OH^- \rightarrow 2H_2O + 4e + O_2$) и джоулево парообразование (рис. 7 б);

2) микропробои этой парогазовой фазы при дальнейшем повышении напряжения (рис. 7б);

3) образование плазмы над каналом микроарзряда и втягивание окислителей из нее в этот канал (рис. 7 г);

4) экзотермическое окисление дна канала микроразряда и последующее частичное окисление испаряющихся атомов металлических компонентов сплава (рис. 7 г);

5) образование парогазовой фазы, перекрывающей сквозную пору микродугового покрытия (рис. 7в);

6) микропробой этой парогазовой фазы при достаточно высоких напряжениях в анодный полупериод (7 в);

7) вынос плазмы на поверхность микродуговых покрытий, а следовательно, и удаление с дна каналов микроразрядов продуктов, сформировавшихся вследствие предыдущих микропробоев парогазовой фазы, образовавшейся в порах анодного покрытия (7 д);

8) втягивание окислителей на дно каналов микроразряда и образование парогазовой фазы над плазмой (рис. 7д);

9) экзотермическое окисление дна каналов микроразряда и последующее частичное окисление испаряющихся атомов металлов в них (рис. 7д).

Из этого механизма следует, что только при мягком электрическом режиме окончания процесса МДО, проведенного с пропуском переменного тока между электродами, большое количество продуктов микропробоев и экзотермических реакций, в том числе неокисленного алюминия, вблизи и на дне сквозных пор. Последнее и приводит к наибольшей адгезии микродугового покрытия к алюминиевому сплаву.

Отсутствие охлаждения контактирующих слоев электролита и сплава с микродуговым покрытием и самого покрытия при проведении МДО с пропуском постоянного тока между электродами (отсутствует специфическая «катодная мешалка») приводит, очевидно, только в этом случае к диффузии и миграции ионов кислорода через участки микродугового покрытия, прилегающие к микроразрядам и, как следствие, к ликвидации металлокерамических слоев (неокисленного алюминия).

Таким образом, для получения металлокерамических покрытий, обеспечивающих высокие механические свойства систем «алюминиевый сплав

– микродуговое покрытие» необходимо проводить процесс МДО в АК режиме с обязательным мягким электрическим режимом окончания этого процесса – микропробоев парогазовой фазы, формирующейся в порах анодного покрытия.

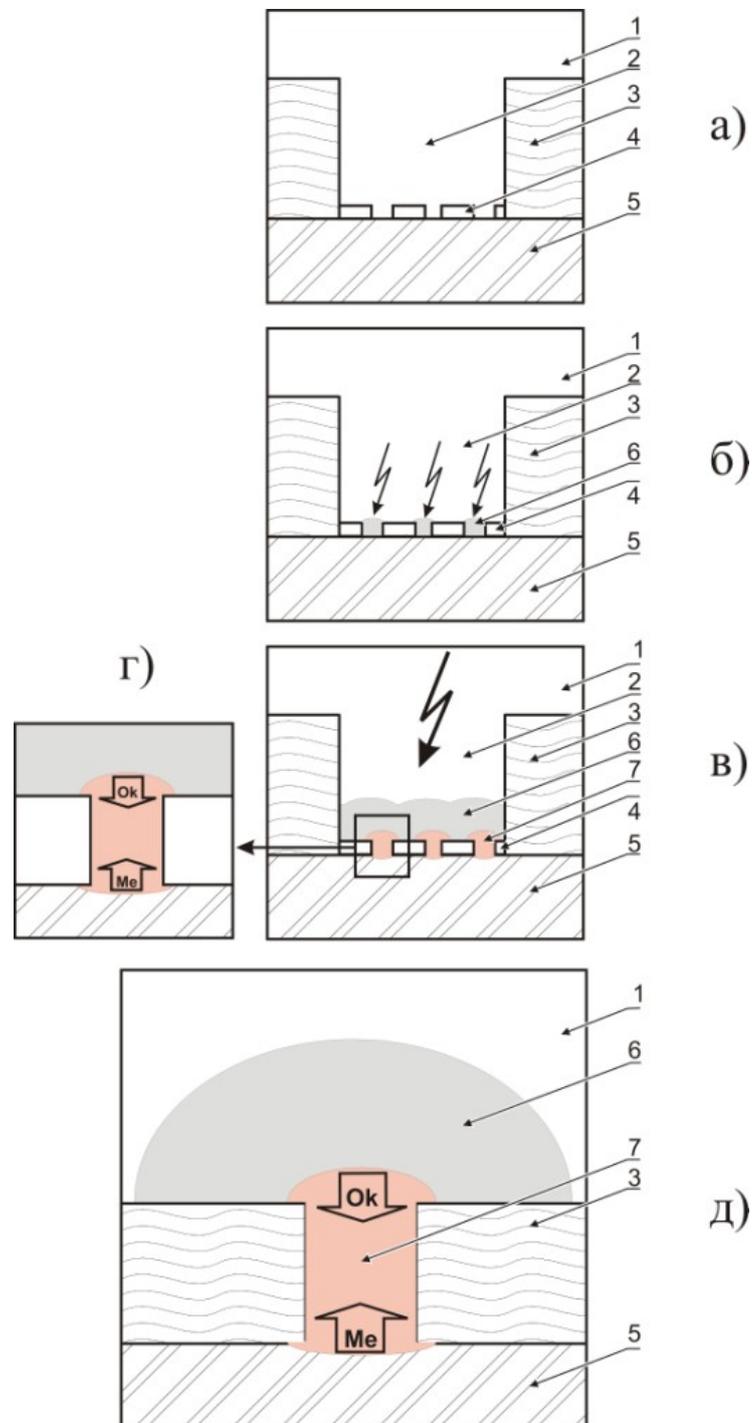


Рис. 7. Этапы (а-д) образования микродугового разряда в сквозной поре микродугового покрытия. 1 – электролит; 2 – сквозная пора в микродуговом покрытии; 3 – микродуговое покрытие; 4 – анодная пленка на дне сквозной поры; 5 – сплав; 6 – парогазовая фаза; 7 – плазма.

ВЫВОДЫ

1) Установлено, что при пропускании переменного тока и мягком электрическом режиме окончания процесса – при микродуговых пробоях слабых мест парогазовой фазы, формирующейся в порах анодной пленки – происходит образование металлокерамических покрытий и относительно толстого переходного слоя, содержащего большое количество неокисленного алюминия.

2) Выявлено, что наиболее высокие механические свойства у систем «микродуговое покрытие – сплав Д16», в которых наиболее толстый переходный слой, состоящих из высокодисперсной системы (Al + Al₂O₃) и этой системы с относительно крупными кристаллами из Al₂O₃, которые приводят к «якорному» эффекту.

3) Выполнена основная цель данной работы – разработаны модельные представления о механизме влияния электрического режима на формирование металлокерамических слоев в микродуговых покрытиях, формируемых при МДО алюминиевых сплавов в электролитах с относительно небольшим содержанием химических компонентов, после плазмо – и термохимических преобразований которых соответствующие оксиды входят в состав покрытия.

Основные положения диссертационной работы полно отражены в следующих публикациях:

1. Хохлов В. В., Жаринов П. М., Ракоч А. Г., Хла Мо, Бардин И. В., Эльхаг Г. М. Коррозионная стойкость сплава Д16 с оксидно-керамическими покрытиями, полученными методом микродугового оксидирования в силикатных электролитах // Коррозия: материалы, защита, 2007, №4, с. 23-27.

2. Ракоч А. Г., Магурова Ю. В., Бардин И. В., Эльхаг Г. М., Жаринов П. М., Ковалев В. Л. Экзотермическое окисление дна каналов

разрядов при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов // Коррозия: материалы, защита, 2007, №12. (в печати).

3. Бардин И. В., Хохлов В. В., Ракоч А. Г., Эльхаг Г. М. Влияние активатора на склонность к пассивации и механизм МДО сплава МЛ5 в щелочно-фосфатном электролите // Тез. докл. III Всероссийской конференции "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах" – ФАГРАН-2006, Воронежский государственный университет, 8-14 октября 2006 г.- Воронеж: Научная книга, 2006, с 51-52.