

УДК 620.197

ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА МДО-ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

А. Е. Михеев, А. В. Гирн, Е. В. Вахтеев, Е. Г. Алексеева, И. В. Башков

Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева.
Россия, 660014, Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31. E-mail: michla@mail.ru

Проведены исследования процесса формирования поверхностного слоя при микродуговом оксидировании. Представлены результаты экспериментальных исследований по определению структуры и состава оксидных покрытий на алюминиевых сплавах. В результате проведенных исследований установлено, что, в отличие от имеющихся представлений о начальных стадиях процесса микродугового оксидирования, «барьерный слой» растет неравномерно по площади образца. Четкой границы между доискровым и искровым режимами процесса не выявлено. Неравномерность нарастания «барьерного слоя» связана с различным распределением напряженности электрического поля по поверхности образца и концентрации компонентов электролита. В зависимости от применяемых электролитов внутренние слои покрытий состоят, в основном, из оксида алюминия, а внешние слои содержат компоненты, сформированные в результате термохимических преобразований электролита.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование, алюминиевые сплавы, элементный анализ.

PROCESS OF FORMATION OF THE STRUCTURE AND COMPOSITION OF MAO-COATINGS ON ALUMINUM ALLOYS

A. E. Miheev, A. V. Girn, E. V. Vahteev, E. G. Alekseeva, I. V. Bashkov

Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev
31 "Krasnoyarskiy Rabochiy" prosp., Krasnoyarsk, 660014, Russia. E-mail : michla@mail.ru

The investigations of the formation of the surface layer during microarc oxidation are performed. The results of experimental studies on determination of the structure and composition of the oxide coatings on aluminum alloys are presented. The studies revealed that as a distinct of the existing ideas about the initial stages of micro-arc oxidation the "barrier layer" grows unevenly over the area of a sample and the clear boundary between pre-spark and spark regimes of the process. The uneven growth of the "barrier layer" is associated with a different distribution of the electric field on the surface of the sample and the concentration of the electrolyte components. According to the used electrolyte the inner coating layers composed mainly of alumina, and the outer layers contain components formed by the electrolyte thermochemical transformation.

Keywords: microarc oxidation, aluminum alloy, elemental analysis.

Микродуговое оксидирование (МДО) – перспективный способ поверхностного упрочнения деталей из вентильных металлов (Al, Ti, Mg и др.), который позволяет получать керамикоподобные покрытия с высокими механическими, электро- и теплофизическими характеристиками [1–5]. Процесс образования МДО-покрытий обладает сложным механизмом и состоит из нескольких стадий, протекающих последовательно – доискровой, искровой, микродуговой и дуговой периоды. Формирование покрытий происходит в результате одновременного воздействия нескольких факторов, таких как плазмохимические, термические, гидродинамические [1]. Все эти три фактора действуют одновременно, хотя степень их воздействия различна в зависимости от условий обработки. Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению процесса формирования МДО-покрытий, единой теории механизма образования и роста покрытий в настоящее время нет. Практически все исследователи сходятся во мнении,

что процесс формирования покрытия начинается в доискровой период обработки (1–20 с после начала обработки – в зависимости от плотности тока). По наиболее распространенной версии считается, что в этот период происходит образование тонкого оксидного слоя, аналогично традиционному анодированию. Некоторые исследователи считают, что этот слой аморфный и безпористый [1; 2; 6], другие, наоборот, утверждают, что этот слой имеет высокую пористость [7–9]. В дальнейшем (искровой период), по мнению авторов [1; 2], происходит электрический пробой плотной анодной пленки в местах зарождения электронных лавин. Часть энергии электронов превращается в теплоту, что значительно повышает температуру в канале пробоя. В местах контакта каналов пробоя с раствором происходит взаимодействие расплавленного вещества пленки с компонентами электролита. В результате таких процессов в МДО-слое наблюдается высокотемпературная модификация оксида алюминия α – Al_2O_3 .

По другой теории [7–9], в порах анодного покрытия возникает пузыри парогазовой фазы, которые формируются в результате электролиза. Затем в этих пузырях возникают электрические разряды, которые являются мощным тепловым источником и причиной возникновения ионизации газа и ударных волн. Искровой разряд приводит к разложению молекул кислорода в газовом пузыре на атомы, которые под действием ударной волны приобретают значительную кинетическую энергию, благодаря чему проникают вглубь металла.

Таким образом, множество предлагаемых теорий формирования покрытия можно разделить на две основные группы [10]: ионный пробой, причиной которого считают внедрение в оксид ионов электролита и, соответственно, локальный рост его ионной проводимости и электронный пробой, причиной, которого считают «инжектирование» электронов в зону проводимости оксида и электронную лавину, возникающую вследствие ударной ионизации.

Дальнейший рост покрытия обусловлен двумя параллельно протекающими процессами [7–9]:

– экзотермическим взаимодействием окислителей с ювенильной поверхностью дна каналов микропор с последующим окислением испаряющихся атомов металлических компонентов сплава;

– осаждением на поверхности покрытия или втягиванием в каналы микропор оксидов после плазмо- и термохимических преобразований составляющих электролит.

Корректные представления о механизме протекающего МДО алюминиевых сплавов позволят управлять этим процессом и получать покрытия с требуемыми структурой и свойствами.

Для выявления механизма формирования МДО-покрытия в работе проведено определение структуры и состава покрытия на всех стадиях процесса.

Первым этапом исследований являлось определение динамики формирования МДО-покрытий на начальных стадиях (рис. 1). В качестве образца использовалась пластина из сплава АМг-6 размерами 16×20 мм толщиной 3 мм. Для получения качественного изображения структуры на оптическом микроскопе образец был предварительно отполирован. Микроструктура образца без обработки представлена на рис. 1, а. Нанесение покрытий производилось на установке ИАТ-Т в щелочном электролите, содержащем NaOH (5 г/л) и Na₂SiO₃ (10 г/л). Установка ИАТ-Т позволяет осуществлять независимую регулировку анодной и катодной составляющих тока.

Для проведения исследований начальных стадий формирования МДО-покрытий использовали следующие параметры: соотношение $I_k/I_a = 1$, плотность тока 10 А/дм². Время обработки: 5, 15, 25, 40, 55, 300 с. После каждой обработки образец промывали, сушили и исследовали микроструктуру поверхности на оптическом микроскопе НЕОРНОТ 32 при увеличениях х250–х800. После этого образец помещали в электролитическую ванну и продолжали обработку до следующего временного интервала.

В результате экспериментальных исследований выявлено, что первые искровые разряды появляются на поверхности образца через 15 с после начала обработки (рис. 1, б–г). Напряжение при этом составляло 250 В. Можно наблюдать места пробоя микропор, возникающих после 15 с от начала процесса МДО (рис. 1, г). До этого покрытие формируется на поверхности образца электрохимическим способом, и очаги нарастания покрытия (барьерный слой) расположены по образцу не равномерно (рис. 1, б–г). Расположение мест пробоя барьерного слоя сформированного электрохимическим способом (доискровая стадия) можно наблюдать на рис. 1, г–е.

Таким образом, можно сделать вывод, что покрытие растет неравномерно по площади образца, и нельзя различать четкий переход от доискровой к искровой стадии по поверхности всего образца, переход осуществляется в местах, где образовался барьерный слой, достаточной толщины (по нашим измерениям 1–2 мкм). Данное наблюдение не согласуется с имеющимися представлениями о стадийности нанесения МДО-покрытий. Неравномерность нарастания «барьерного слоя» с последующей искровой стадией на нем, по нашим представлениям, возможно связана с неравномерностью распределения напряженности электрического поля по поверхности образца, неравномерностью концентрации действующих веществ электролита.

На втором этапе исследования определяли влияние параметров обработки на формирование микроструктуры в стадии роста.

В качестве образца использовались пластины, выполненные из сплава АМг-6 размером 100×100 мм толщиной 3 мм, без предварительной обработки. Покрытие наносилось на установке ИАТ-Т в двух типах электролитов:

- 1) NaOH (5 г/л) + Na₂SiO₃ (10 г/л);
- 2) Na₂HPO₄ · 12H₂O (40 г/л), Na₂B₄O₇ · 10H₂O (30 г/л), NaF (10 г/л), H₃BO₃ (20 г/л).

В процессе обработки изменялись следующие параметры:

Для электролита 1: плотность тока составляла от 10 до 20 А/дм², время обработки – от 30 до 60 мин.

Для электролита 2: плотность тока составляла от 30 до 60 А/дм², время обработки – от 5 до 30 мин.

Электронно-микроскопические исследования проводились в «Центре коллективного пользования Сибирского федерального университета» на растровом электронном микроскопе JSM-7001F при увеличениях от х500 до х10 000. Поперечный срез приготовлен методом механического утонения.

Результаты показывают, что в зависимости от времени обработки меняется динамика роста покрытия (рис. 2). Рост покрытия вглубь образца, с большими и ярко выраженными пробойными каналами показан на рис. 2, а–г. С течением времени и увеличением плотности тока (рис. 2, д) происходит закупоривание пробойных каналов посредством осаждения и втягивания в них оксидов, полученных в результате термохимических преобразований составляющих электролита (в данном исследовании оксиды кремния и фосфора).

Результаты проведенных исследований показывают различия в структуре сформированных покрытий в зависимости от используемого электролита (рис. 3). При этом различия касаются именно внешнего слоя, образуемого в результате термохи-

мических преобразований электролита. Внутренняя структура покрытия, различимая в каналах пробоя (рис. 3, б) остается практически неизменной, так как сформирована оксидированием поверхности образца и состоит из Al_2O_3 .

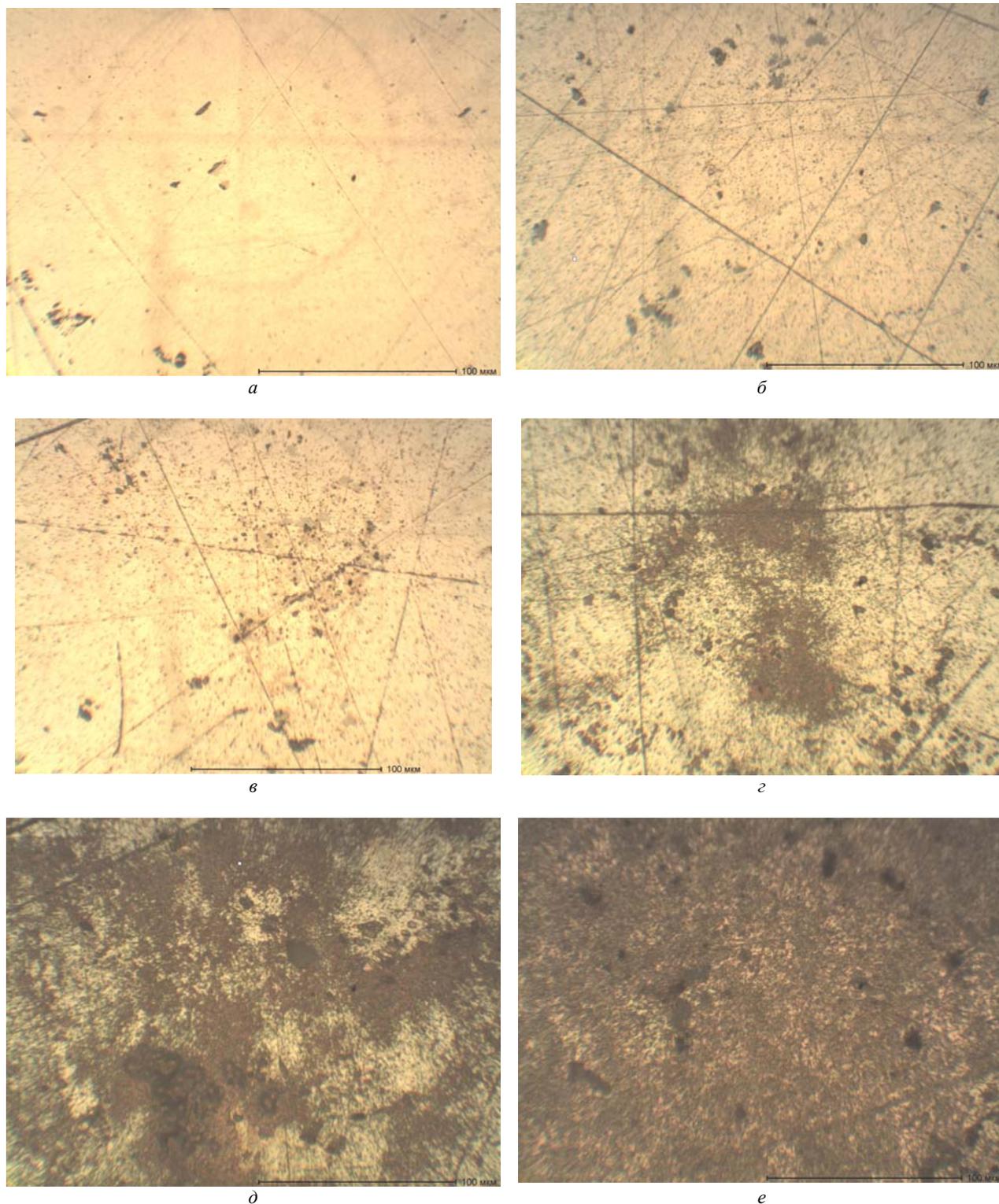
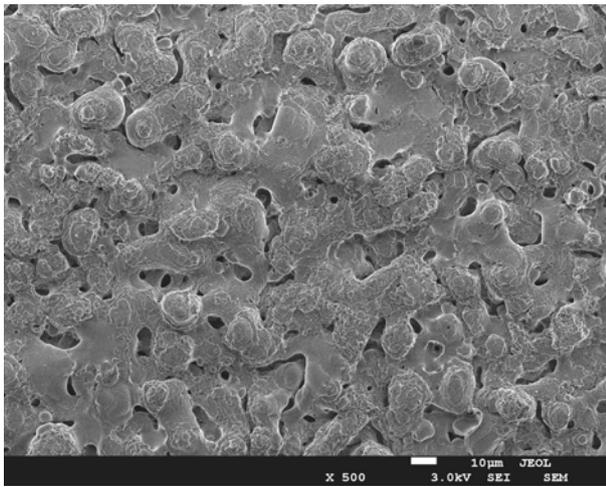
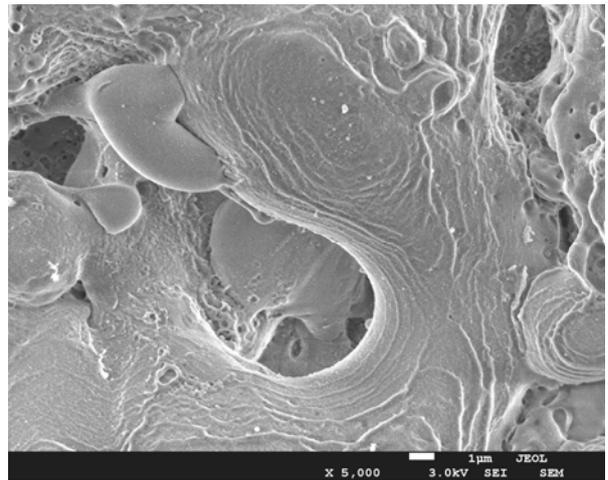


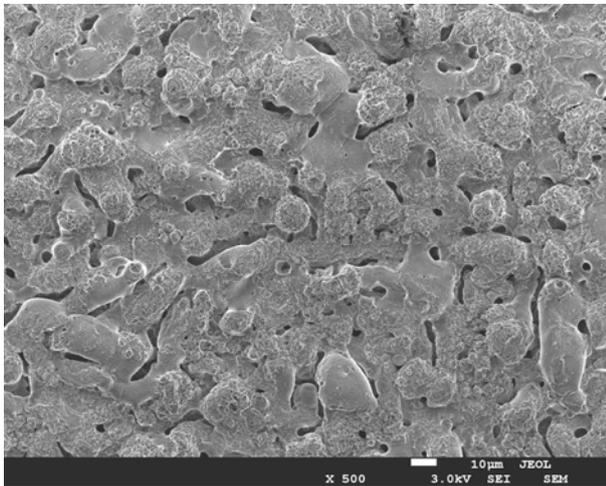
Рис. 1. Микроструктура МДО-покрытий на начальных стадиях формирования:
a – исходное состояние образца, $\times 500$; *б* – обработка в течение 5 с, увеличение $\times 500$;
в – обработка в течение 15 с, увеличение $\times 500$; *г* – обработка в течение 25 с, увеличение $\times 500$;
д – обработка в течение 55 с, увеличение $\times 500$; *е* – обработка в течение 300 с, увеличение $\times 500$



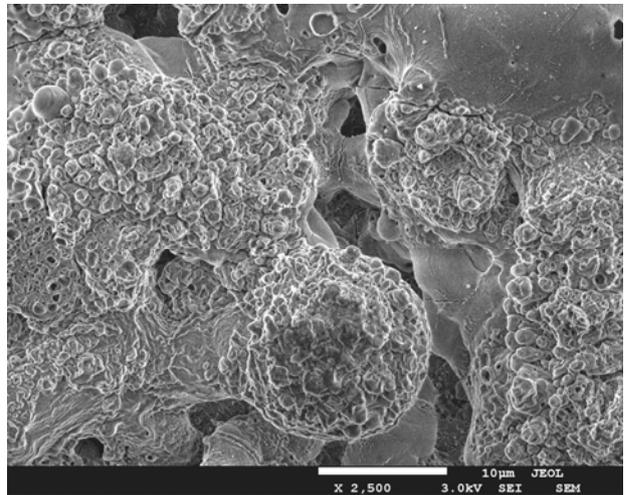
a



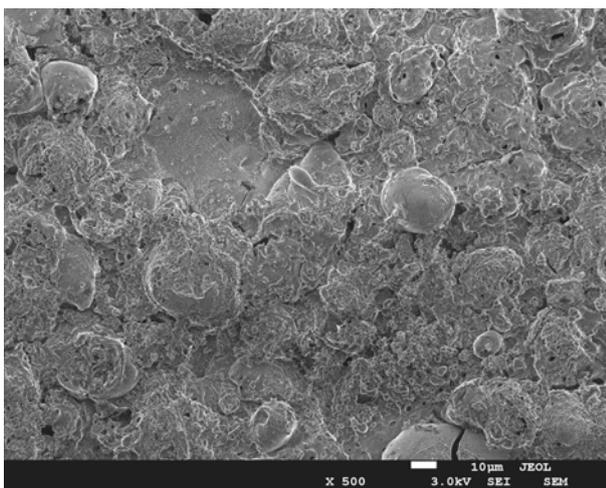
б



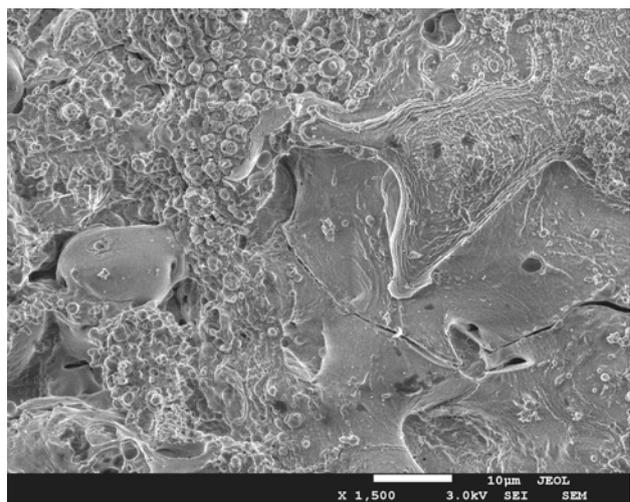
в



г



д



е

Рис. 2. Микроструктура МДО-покрытий, обработанных в электролите 1:
a – $i = 20 \text{ A/дм}^2$, $t = 30 \text{ мин}$, $h = 21 \text{ мкм}$, $\times 500$; *б* – $i = 20 \text{ A/дм}^2$, $t = 30 \text{ мин}$, $h = 21 \text{ мкм}$, $\times 3\,000$;
в – $i = 10 \text{ A/дм}^2$, $t = 60 \text{ мин}$, $h = 24 \text{ мкм}$, $\times 500$; *г* – $i = 10 \text{ A/дм}^2$, $t = 60 \text{ мин}$, $h = 24 \text{ мкм}$, $\times 2\,500$;
д – $i = 20 \text{ A/дм}^2$, $t = 60 \text{ мин}$, $h = 42 \text{ мкм}$, $\times 500$; *е* – $i = 10 \text{ A/дм}^2$, $t = 60 \text{ мин}$, $h = 42 \text{ мкм}$, $\times 1\,500$

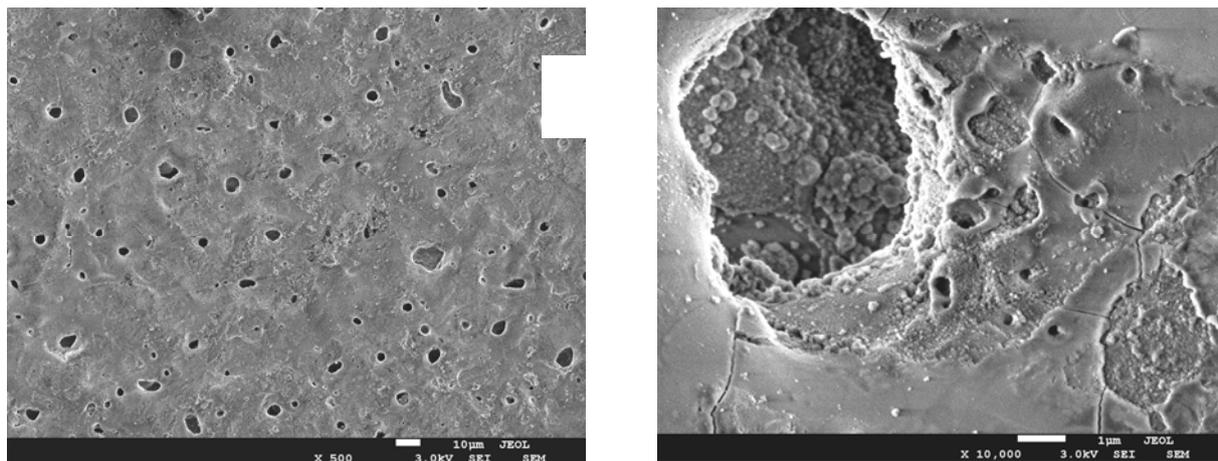


Рис. 3. Микроструктура МДО-покрытий, обработанных в электролите 2:
a – $i = 30 \text{ A/дм}^2$, $T = 5 \text{ мин}$, $h = 15 \text{ мкм}$, $\times 500$; *б* – $i = 30 \text{ A/дм}^2$, $T = 5 \text{ мин}$, $h = 15 \text{ мкм}$, $\times 10\,000$

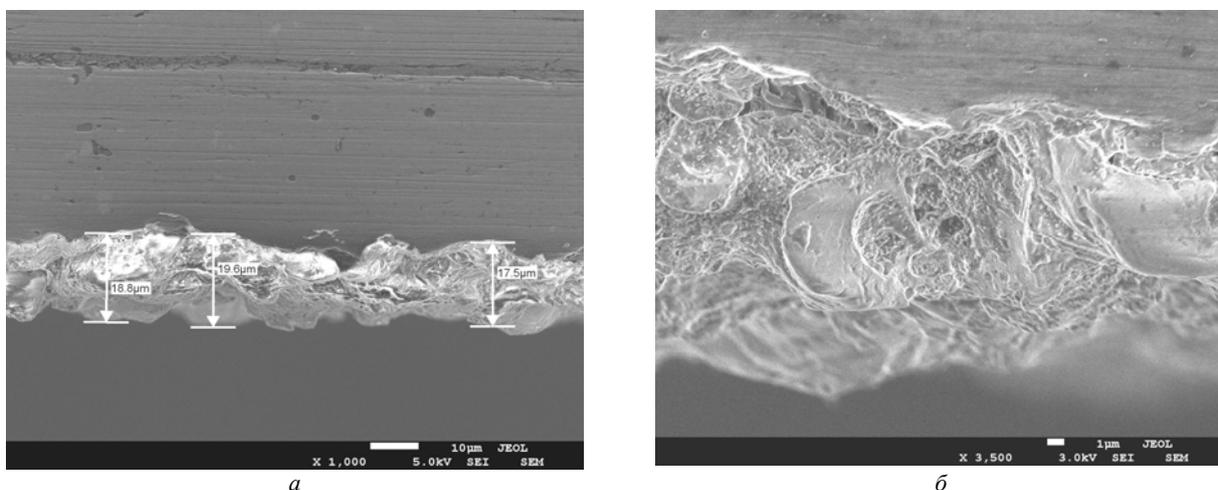


Рис. 4. Микроструктура МДО-покрытий, обработанных в электролите 1:
 $i = 20 \text{ A/дм}^2$; $t = 30 \text{ мин}$; $h = 21 \text{ мкм}$: *a* – $\times 1\,000$; *б* – $\times 1\,500$

На электронно-микроскопических изображениях видны внутренние поры «частиц», диаметр пор составляет порядка 0,1–0,2 мкм, диаметр макропор равен 5–10 мкм.

Проанализируем микроскопические исследования поперечного слоя получаемых покрытий (рис. 4).

Покрытие состоит из двух слоев, не имеющих четкой границы раздела. Внутренний слой имеет размеры около 16 мкм и сформирован из Al_2O_3 . Внешний слой имеет размеры около 5 мкм и состоит из материала, который получен электрохимическим преобразованием электролита.

На заключительном этапе исследований определили химический состав формируемых покрытий. Результаты представлены на рис. 5.

В качестве образцов использовались пластины, изготовленные из сплава АМг-6 $100 \times 100 \text{ мм}$, толщиной 3 мм, без предварительной обработки. Нанесение покрытия производили в электролите 1. Плотность тока составляет 20 A/дм^2 , время обработки – от 5 до 120 мин.

Микроанализ химического состава проводили на сканирующем электронном микроскопе GEOL GSM6380, позволяющем измерять поверхностно-

химический состав с глубиной проникновения зондирующего излучения от 1 до 3 мкм и выявлять элементы с атомной массой более 3 а.е.м.

Представленный выше микроанализ покрытий различной толщины показывает, что состав получаемых покрытий зависит от времени обработки и, как следствие, от толщины покрытия. С увеличением толщины покрытия увеличивается и процентное содержание элементов, полученных в результате термохимических преобразований электролита по отношению к оксиду алюминия (Al_2O_3), получаемого посредством окисления основания образца.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что, в отличие от имеющихся представлений о начальных стадиях процесса микродугового окисления, «барьерный слой» растет неравномерно по площади образца. Четкой границы между доискровым и искровым режимами процесса не выявлено. Неравномерность нарастания «барьерного слоя» связана с различным распределением напряженности электрического поля по поверхности образца и концентрации компонентов электролита.

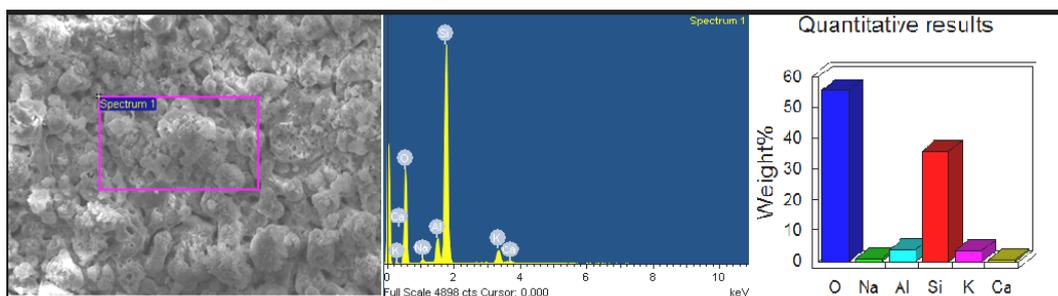
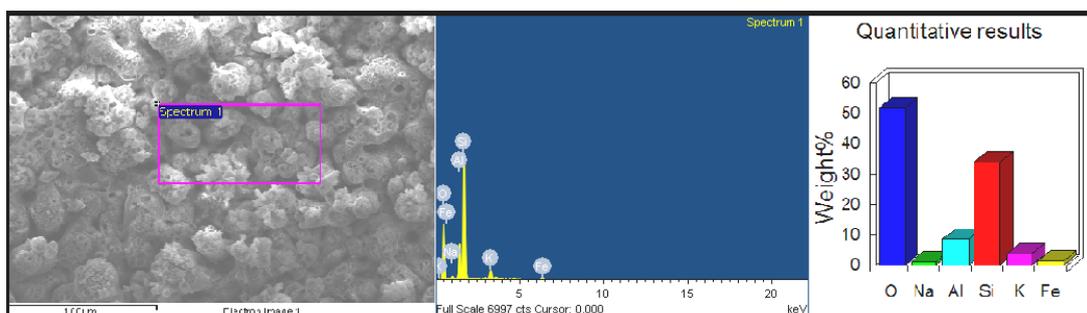
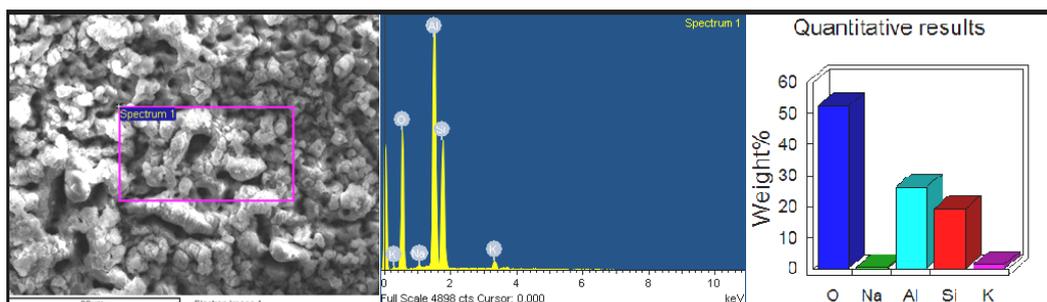
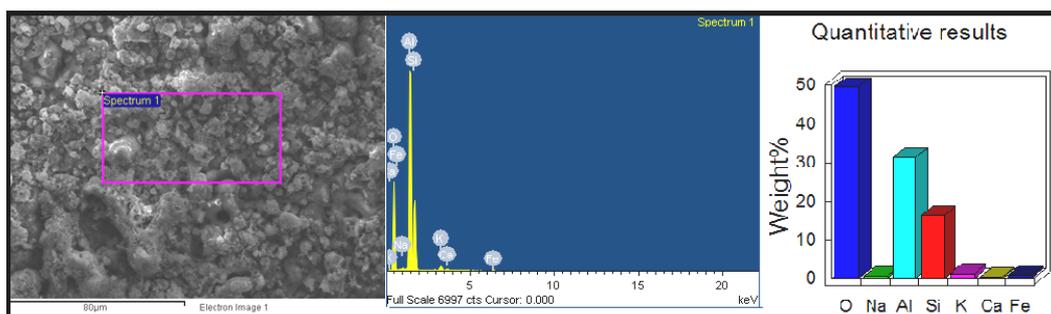
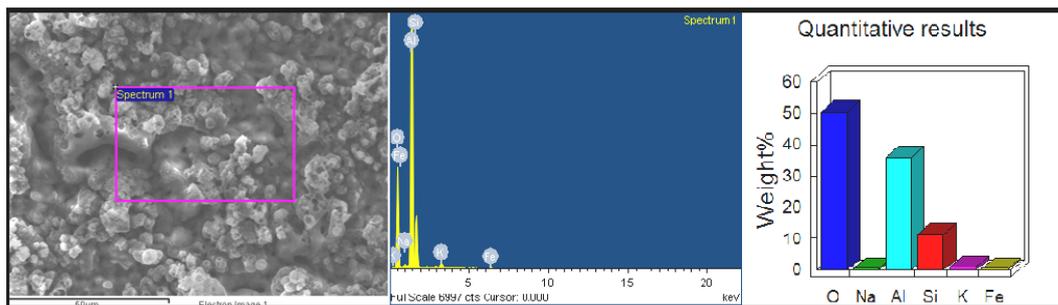


Рис. 5. Результаты микроанализа химического состава МДО-покрытий.
 Время обработки: а – 5 мин; б – 10 мин; в – 30 мин; з – 60 мин; д – 120 мин

В зависимости от применяемых электролитов внутренние слои покрытий состоят из оксида алюминия, а внешние слои содержат компоненты, сформированные в результате термохимических преобразований электролита.

Библиографические ссылки

1. Микродуговое оксидирование: теория, технология, оборудование / И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин и др. М.: Экомет, 2005.
2. Черненко В. И., Снежко Л. И., Папанова И. И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991.
3. Технологические возможности микродугового оксидирования алюминиевых сплавов / А. Е. Михеев, А. В. Гирн, В. В. Стацера и др. // Вестник машиностроения. 2003. № 2. С. 56–63.
4. Гордиенко П. С. О кинетике образования МДО-покрытий на сплавах алюминия // Защита металлов. 1990. Т. 6, № 3. С. 467–470.
5. Мамаев А. И., Мамаева В. А. Сильноточковые микролазменные процессы в растворах электролитах. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005.
6. Ерохин А. Л. Модель формирования окидных покрытий при плазменно-электролитическом оксидировании алюминия в растворах силикатов // Физика и химия обработки материалов. 1996. № 5. С. 39–44.
7. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом / А. Г. Ракоч, В. В. Хохлов, В. А. Баутин и др. // Защита металлов. 2006. Т. 42, № 2. С. 173–184.
8. Ракоч А. Г. Микродуговое оксидирование легких сплавов // Metallurg. 2010. № 6. С. 58–61.
9. Дударева Н. Ю. Моделирование процесса формирования упрочненного слоя при микродуговом ок-

сидировании алюминиевых образцов // Известия вузов. 2008. № 3. С. 63–65. (Сер. Авиационная техника.)

10. Тихоненко В. В., Шкирко А. М. Метод микродугового оксидирования // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2012. № 2/13. С. 13–18.

References

1. Suminov I. V., Epelfeld A. V., Lyudin V. B. et al. *Mikrodugovoe oksidirovanie: teoriya, tekhnologiya, oborudovanie* (Microarc oxidation: theory, technology, equipment). Moscow, Ekomet, 2005, 368 p.
2. Chernenko V. I., Snezhko L. I., Papanova I. I. *Poluchenie pokrytiy anodno-iskrovym elektrolizom* (Getting coating the anode-spark electrolysis). Leningrad, Khimiya, 1991, 128 p.
3. Mikheyev A. Ye., Girn A. V., Statsura V. V., Golenkova A. A. et al. *Vestnik mashinostroeniya*. 2003, № 2, pp. 56–63.
4. Gordienko, P.S. *Zashchita metallov*. 1990, vol. 6, № 3, pp. 467–470.
5. Mamaev A. I., Mamayeva V. A. *Sil'notokovye mikrolazmennye protsessy v rastvorakh elektrolitakh* (High current mikrolazmennye processes in solutions of electrolytes). Novosibirsk, Izdatel'stvo SO RAN, 2005, 255 p.
6. Erokhin A. L. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 1996, № 5, pp. 39–44.
7. Rakoch A. G., Khokhlov V. V., Bautin V. A., Lebedev N. A. *Zashchita metallov*. 2006, vol. 42, № 2, pp. 173–184.
8. Rakoch A. G. *Metallurg*. 2010, № 6, pp. 58–61.
9. Dudareva N. Yu. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Aviatcionnaya tekhnika*. 2008, № 3, pp. 63–65.
10. Tikhonenko V. V., Shkilko A. M. *Vostochno-evropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy*. 2012, № 2/13, pp. 13–18.

© Михеев А. Е., Гирн А. В., Вахтеев Е. В., Алексеева Е. Г., Башков И. В., 2013

УДК 541.138.2

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ МИКРОДУГОВОМ ОКСИДИРОВАНИИ

А. Е. Михеев, Т. В. Трушкина, А. В. Гирн, Д. В. Раводина, С. С. Ивасев

Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева. Россия, 660014, Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31. E-mail: michla@mail.ru

Рассмотрены химические процессы, протекающие при микродуговом оксидировании (МДО) алюминиевого сплава АМг-6 в силикатно-щелочном электролите; показаны возможные химические превращения в результате взаимодействия компонентов, входящих в состав электролитов; приведены результаты исследований по определению элементного состава получаемых покрытий; установлена зависимость содержания таких оксидных элементных форм, как SiO_2 и Al_2O_3 химического состава покрытия от технологических режимов. Проведенные исследования показывают, что покрытие на образцах алюминиевого сплава состоит из двух основных оксидных элементных форм: SiO_2 и Al_2O_3 . При проведении исследования фазового состава покрытия методом рентгеноструктурного анализа было выявлено, что покрытие, сформированное микродуговым оксидированием на сплаве АМг-6, состоит из α и γ - Al_2O_3 , причем α фаза Al_2O_3 присутствует только во внутренних слоях покрытия, γ - Al_2O_3 присутствует по всей толщине покрытия, и на внешнем крае покрытия выявлена фаза муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и оксид кремния SiO_2 .

Ключевые слова: микродуговое оксидирование, химические реакции, алюминиевый сплав, элементный анализ.