

Жаринов П.М.

ЭФФЕКТИВНЫЕ МИКРОРАЗРЯДЫ И НОВЫЕ СПОСОБЫ НАНЕСЕНИЯ
ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

МОСКВА 2009

Работа выполнена в Государственном Технологическом Университете «МИСиС».

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

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Иванов С.С.
Проректор Московского Государственного
Вечернего Metallургического Института
г.Москва

кандидат технических наук,
Артёмов С.Ю.
Ведущий специалист ОАО «АРЕМЗ – 1»
г.Москва

Ведущее предприятие: ФГУП НИИГрафит

Защита диссертации состоится «19» февраля 2009 г. в 15⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 212.132.03 при Государственном Технологическом Университете «МИСиС» по адресу: 110949, Москва, Ленинский проспект, 4, ауд Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного Технологического Университета «МИСиС».

Автореферат разослан «_____» _____ 2009 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета, д.ф. – м.н.

Я. М. Муковский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Ускорение научно технического прогресса и развитие современной промышленности требуют разработки новых методов получения защитных покрытий на поверхности конструкционных материалов, в том числе и на поверхности алюминиевых сплавов. Применение последних доминирует во многих отраслях промышленности, в частности в авиации, судостроении, транспортном машиностроении.

Одним из наиболее перспективных методов нанесения защитных покрытий на изделия и конструкции из алюминиевых сплавов, который постоянно совершенствуют, является микродуговое оксидирование (МДО)*.

Микродуговое оксидирование – процесс получения покрытий на поверхности электропроводящего материала, находящегося в электролите, в высоковольтном режиме, обеспечивающем наличие локальных микрозарядов перемещающихся по поверхности при его анодной поляризации.

Этот процесс имеет большой ряд преимуществ перед другими, применяемыми в промышленности методами: анодированием, электрофорезом, плазменным и газопламенным напылением и др.

Преимущества метода МДО:

1) возможность получения защитно-коррозионных покрытий с более высокими показателями механических свойств (твердость, износостойкость, адгезия к металлической основе, сопротивление усталости);

2) минимизация производственных площадей и сокращение времени технологического процесса, поскольку не требуется тщательной предварительной подготовки поверхности деталей и конструкций;

3) высокая экологическая чистота проведения процесса по этому методу.

Вместе с тем, до настоящего времени ведутся споры о механизме протекания процесса МДО алюминиевых сплавов, знание которого необходимо, чтобы управлять этим процессом и стабильно получать покрытия с высокими функциональными свойствами.

* Началом исследования в области микродугового оксидирования алюминиевых сплавов следует считать работы американских ученых У. Нейла и Л.Л. Грасса, опубликованные в 50 – 60-х годах прошлого века.

Наиболее корректными, на наш взгляд, являются модельные представления о механизме роста микродуговых покрытий, в основе которого лежит положение о параллельности протекания процессов: 1) экзотермическое взаимодействие окислителей с ювенильной поверхностью дна каналов микроразрядов с последующим окислением испаряющихся атомов металлических компонентов сплава; 2) осаждение на поверхность покрытия и втягивание в каналы микроразрядов оксидов после плазмо- и термохимических преобразований составляющих электролита.

К сожалению, и эти модельные представления также не являются совершенными по ряду причин:

1) они не объясняют влияние предварительной катодной поляризации рабочего электрода (изделия) на кинетику роста микродуговых покрытий в анодный полупериод протекания переменного тока, пропускаемого между электродами;

2) отсутствует объяснение следующему противоречию: когда рост микродуговых покрытий протекает в основном вследствие экзотермического окисления металлического дна каналов микроразрядов на поверхности рабочего электрода, то при относительно небольших плотностях переменного тока ($3 - 25 \text{ А/дм}^2$), пропускаемого между электродами, в анодный «полупериод» на всей поверхности рабочего электрода не может образоваться пленка, поскольку толщина ее была бы меньше, чем параметры решетки α - и γ - Al_2O_3 . Исходя из этого, можно было бы сделать абсурдный вывод: МДО алюминиевых сплавов при этих условиях невозможно.

Цели и задачи исследования. Основной целью данной работы являлось существенно дополнить модельные представления о механизме протекания МДО алюминиевых сплавов и разработать способы получения защитно-коррозионных микродуговых покрытий с заданными механическими свойствами на изделиях из этих сплавов сложной геометрической формы, в том числе и на крупногабаритных.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

1) устанавливали механизм влияния предварительной катодной поляризации рабочего электрода на кинетику роста микродуговых покрытий в анодный «полупериод» протекания переменного тока;

2) доказывали, что рост микродуговых покрытий происходит только вследствие функционирования относительно небольшого количества интенсивно горящих (эффективных) микроразрядов на поверхности рабочего электрода в анодный «полупериод» протекания тока;

3) определяли оптимальные составы электролитов для получения на поверхности алюминиевых сплавов защитно–коррозионных покрытий, характеризующихся высокой адгезией к металлической основе, смачиваемостью различными жидкостями, микротвердостью, а следовательно, и износостойкостью при минимальных затратах электроэнергии и высокой производительности процесса МДО;

4) устанавливали основной механизм роста микродуговых покрытий при различной концентрации технического жидкого стекла (ТЖС) (от 3 до 180 г/л) в водном растворе;

5) выявляли эффективные способы получения равномерных по толщине и свойствам защитно–коррозионных покрытий на всей или только заданной поверхности изделий: а) на крупногабаритных (1000×250×1,2 мм) пластинах из сплава Д16 из оптимального электролита, в котором процесс МДО можно реализовать при относительно малых плотностях тока; б) на запорных органах шаровых кранов и клапанах, имеющих сложную геометрическую форму и работающих в жестких условиях контакта с твердыми сегментами корпуса и/или гидроабразивными потоками.

Научная новизна. Были существенно дополнены модельные представления о механизме протекания процесса МДО алюминиевых сплавов.

1. Установлено, что при росте толстых покрытий в анодно–катодном режиме проведения процесса МДО поочередно происходят два микропробоя в сквозных порах: первоначально газовой смеси (H_2+O_2), перекрывающей их, а

затем парогазовой фазы, высота которой зависит от мощности первоначальных микропробоев.

2. Определено, что сумма мощностей, выделяемых в канале микроразряда при двух последовательных пробоях (анодно–катодный режим), больше, а ее слагаемые меньше мощности, выделяемой при пробое только парогазовой фазы (анодный режим). Последнее объясняет экспериментальные результаты: в анодно–катодном режиме проведения процесса МДО, по сравнению с анодным, во-первых, больше скорость роста защитных покрытий, во-вторых, можно получать более толстые защитные покрытия.

3. Показано, что с ростом концентрации ТЖС в водном растворе уменьшается электрическая прочность парогазовой фазы, формирующейся в сквозных порах покрытий, что приводит к возрастанию скорости роста микродуговых покрытий при одновременном уменьшении амплитудного анодного напряжения, увеличению вероятности перехода процесса МДО в дуговой режим и, как следствие, к уменьшению предельной толщины получаемых покрытий с высокой защитно–коррозионной способностью при одинаковой заданной плотности тока.

Кроме того, показано, что высокая защитно–коррозионная способность микродуговых покрытий связана не с малой сквозной пористостью, а с низким значением отношения площади поперечного сечения у всех этих пор к их длине.

Практическая значимость. Основная практическая ценность данной работы заключается в разработанных оптимальных способах, позволяющих получать защитно–коррозионные покрытия, равномерные по толщине и механическим свойствам на всей поверхности изделий из алюминиевых сплавов. Новые оптимальные способы нанесения микродуговых покрытий на:

1) крупногабаритные изделия из алюминиевого сплава при их постепенном погружении в водный раствор, содержащий 180 г/л ТЖС, при максимальной величине тока, пропускаемого между электродами, которую позволяет задавать установка с относительно небольшой электрической

мощностью. Последующая выдержка полностью погруженного изделия в электролит в течение времени, при котором на поверхности рабочего электрода горят эффективные микродуговые разряды;

2) изделия сложной геометрической формы из алюминиевого сплава с применением дополнительных портивоэлектродов и диэлектрических экранов. При этом получать равномерные по толщине и свойствам, в том числе с высокой твердостью и износостойкостью, покрытия не только на всей поверхности изделий, но и только на участках их поверхности, требующих защиты.

Получены изделия (запорные органы шаровых кранов и клапаны) из алюминиевых сплавов (Д16, В95, АМг6) с защитными микродуговыми покрытиями для оценки эффективности их применения в нефтяной промышленности.

Промышленные испытания показали, что при замене запорных органов шаровых кранов, традиционно изготавливаемых из хромистых сталей (20Х18Н10), на аналогичные изделия, но изготовленные из сплавов В95 и АМг6 с микродуговыми покрытиями, срок эксплуатации увеличивается более, чем в 6 раз.

Стендовые заводские испытания позволили установить, что работоспособность обратного шарового клапана с нанесенным на него микродуговым покрытием соответствует требованиям американского стандарта АНИ и рекомендовать технологию микродугового оксидирования, разработанную в ГТУ «МИСиС», для защиты поверхностей деталей нефтегазового оборудования, подверженных абразивному износу, в условиях их серийного производства.

Кроме того, результаты данной работы были использованы при выполнении договоров с ОАО «Авиационный комплекс им. С.В.Ильюшина», EADS Deutschland GmbH Corporate Research Centre Germany через МНИИПУ.

Апробация работы. Материалы диссертации были изложены на всероссийских и международной конференциях: IV Всероссийская

научно–практическая конференция «Защитные и специальные покрытия, обработка поверхности в машиностроении и приборостроении», Россия, г. Пенза, 2 – 3 октября 2007 г.; Всероссийская конференция по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ – 90», Россия, г. Москва, 10 – 14 ноября 2008 г.; Международная научно–практическая конференция «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития», Украина, Одесский Национальный Морской Университет, 1 – 15 октября 2007 г.

Публикации. По результатам работы опубликовано четыре статьи из них четыре в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, три тезиса докладов конференций, один патент на изобретение.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, 3 частей, списка использованных источников из 138 наименований. Диссертация изложена на 132 страницах машинописного текста, содержит 17 таблиц, 38 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В аналитическом обзоре литературы кратко рассмотрены предлагаемые механизмы реализации и протекания процесса МДО алюминиевых сплавов. Выбраны, как наиболее корректные, модельные представления о механизме протекания процесса МДО, в основе которых лежат следующие положения:

1) микропробои парогазовой фазы, сформированной в сквозных порах покрытия вследствие джоулева тепловыделения;

2) экзотермическое взаимодействие окислителей с дном каналов микропор и окисление испаряющихся атомов металлических компонентов сплава;

3) осаждение на поверхность покрытия или втягивание в каналы микропор оксидов после плазмо– и термохимических преобразований химических компонентов электролита типа Na_2SiO_3 , NaAlO_2 , K_2WO_4 .

На поверхности алюминиевых сплавов, как правило, формируется трехслойное микродуговое покрытие (рис. 1).

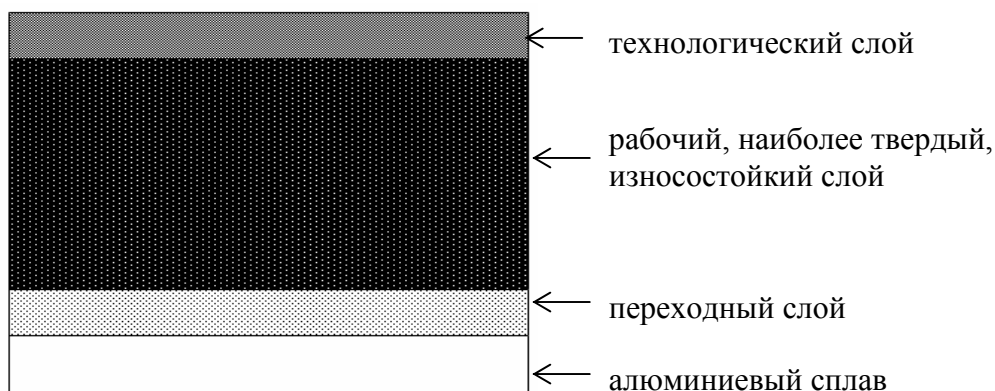


Рис. 1. Типичное строение микродугового покрытия, сформированного на алюминиевом сплаве.

Кроме того, после анализа предлагаемых (опубликованные патенты) способов нанесения равномерных по толщине и свойствам микродуговых покрытий на изделия сложной геометрической формы, в том числе на крупногабаритные, указаны их существенные недостатки.

Методическая часть. В работе исследовали среднюю скорость роста микродуговых покрытий на поверхности литейного (АК12) и деформируемых (Д16, В95, АМг6) алюминиевых сплавов, которые имели относительно небольшие площади поверхности. Для установления оптимальных технологических режимов нанесения защитно–коррозионных микродуговых покрытий с заданными механическими свойствами на изделия сложной геометрической формы, в том числе, крупногабаритные, рабочими электродами являлись пробки шаровых кранов, обратные шаровые клапаны (рис. 2), пластины (1000×250×1,2 мм). При этом использовали диэлектрические экраны и противоэлектроды из нержавеющей стали, а также специально сконструированную установку для погружения образцов или изделий в электролит с заданной скоростью.

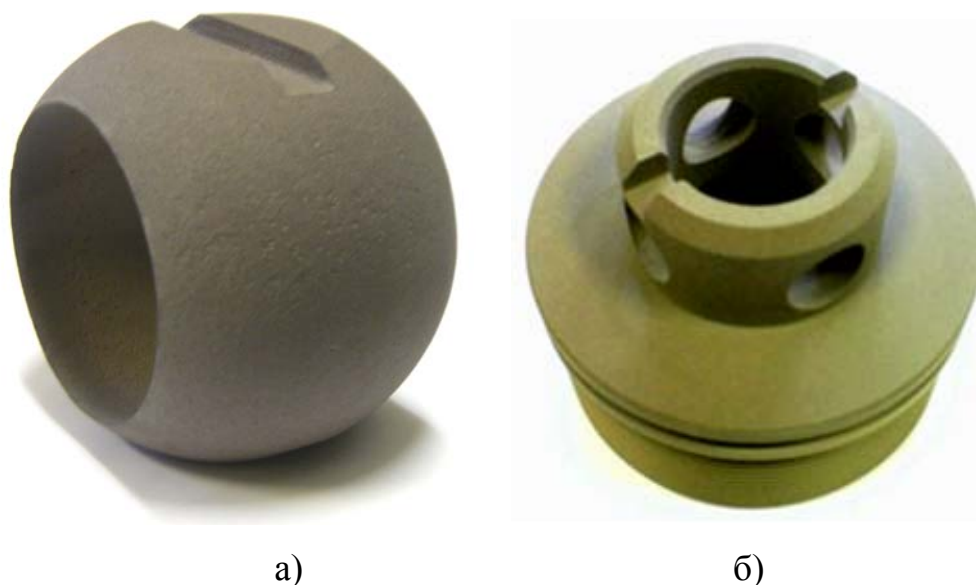


Рис. 2 Внешний вид пробок шаровых кранов (а) и обратных шаровых клапанов (б), изготовленных из сплавов В95, Д16 (а) и Д16 (б) с микродуговыми покрытиями, полученными в электролите (г/л): 2 NaOH, 7 ТЖС.

Электролиты готовили на основе дистиллированной воды, щелочи (NaOH) марки ЧДА и технического жидкого стекла (плотность 1,45 г/мм³, модуль 2,9). Объем рабочих ванн – 80 и 300 л.

Основные эксперименты по исследованию кинетики роста покрытий были проведены при стабилизированных плотностях переменного двухполупериодного и однополупериодного тока промышленной частоты (50 Гц). Исследования проводили при помощи емкостной установки с силовым управляющим трансформатором, включая, при необходимости, в электрическую цепь диод. При проведении МДО алюминиевых сплавов наблюдали в анодный и катодный полупериод за изменением мгновенных значений напряжения и тока, используя осциллограф Instek GOS-620.

Измерение толщин покрытий осуществляли при помощи прибора DualScope MP20. На контрольных образцах толщину покрытий определяли после изготовления поперечных шлифов, используя микроскоп Buehler Micromet 5101.

В ряде случаев для того, чтобы на поверхности образцов или изделий оставался только наиболее твердый и износостойкий рабочий слой покрытия,

удаляли внешний технологический слой при помощи шлифовальной установки с приводом ДШИ–200 и управляемым энкодером.

Послойный рентгенофазовый анализ состава покрытий проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-УМ с использованием монохроматизированного CuK_α -излучения. Применяли как симметричную, так и асимметричную съемку.

Количественную оценку элементного состава переходного слоя микродугового покрытия проводили при помощи полевого эмиссионного растрового электронного микроскопа JSM–6700 F с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии JED–2300 F фирмы JEOL (Япония) с использованием программного обеспечения «Analysis Station» в операционной системе WINDOWS XP. Относительная погрешность количественного анализа – не более 5 %.

Защитно–коррозионную способность микродуговых покрытий, нанесенных на алюминиевые сплавы, оценивали: а) по длительности выдержки (сут.) образцов в электролите 5,7 % NaCl, 0,3 % H_2O_2 до появления первых точечных коррозионных поражений (питтингов) на их поверхности и/или помутнения электролита; б) в камере соляного тумана. Микродуговое покрытие обладает высокой защитно–коррозионной способностью, если, согласно ISO 9227, максимальное число питтингов (П), размером более 0,8 мм, после 336 ч выдержки в этой камере не превышает 2,6 П/дм².

Для оценки адгезии микродуговых покрытий к пластине из сплава Д16, полученных в водном растворе, содержащем 180 г/л ТЖС, использовали метод поперечных насечек – стандарт DIN EN ISO NF2409.

Количественные показатели адгезии микродугвых покрытий к сплаву Д16 были получены на универсальной машине ИР 5057–50. Предварительно по два образца из этого сплава с микродуговым покрытием склеивали между собой в печи сопротивления ПК–12 при температуре 150 ± 10 °С. Использовали клей Polymer Metals Ceramium BD (Multi Metal, Germany), временный предел прочности которого не менее 110 МПа.

Напряжение пробоя покрытий с порами, заполненными воздухом, измеряли на специально изготовленной установке.

При определении смачиваемости микродуговых покрытий на их поверхность при помощи пипетки наносили капли воды или этиленгликоля.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЖС В ВОДНОМ РАСТВОРЕ НА КИНЕТИКУ, МЕХАНИЗМ РОСТА И СВОЙСТВА МИКРОДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Экспериментально установлено, что скорость роста микродуговых покрытий значительно возрастает, а амплитудное анодное напряжение уменьшается с увеличением концентрации ТЖС в водном растворе.

Например, средняя скорость роста микродуговых покрытий на сплавах Д16, АК12 в электролите, содержащем 110 г/л ТЖС, приблизительно в 18; 23 раза соответственно больше, чем в водном растворе, содержащем 10 г/л ТЖС, несмотря на то, что в первом электролите амплитудное анодное напряжение меньше, приблизительно, на 60; 53 В, соответственно, чем во втором при одинаковой плотности тока (10 А/дм^2) пропускаемого между электродами и длительности проведения процесса МДО 15 мин.

Если микродуговые покрытия получены в электролите, содержащем от 10 до 20 г/л ТЖС, практически той же толщины, что и в водном растворе, содержащем 110 г/л ТЖС, то их защитно-коррозионная способность значительно выше.

Наименьшую коррозионно-защитную способность имеют микродуговые покрытия, полученные на алюминиевом сплаве в электролите, содержащем 50; 75 г/л ТЖС.

Большинство исследователей считают, что микродуговые покрытия, формирующиеся на поверхности алюминиевых сплавов, в том числе на поверхности сплава Д16, обладают тем лучшей защитно-коррозионной способностью, чем меньше их сквозная пористость. Их утверждение, казалось

бы, имеет большую вероятность вследствие заключения, что сквозные поры имеют сложную конфигурацию, и их длина может превышать толщину покрытия в $6\div 13$ раз.

Однако протяженность сквозных пор в микродуговых покрытиях, как однозначно установлено, незначительно превышает толщину покрытий.

Оцененная по отношению сопротивлений систем «сплав – электролит – сплав» и «сплав с микродуговым покрытием – электролит – сплав» сквозная пористость покрытий, полученных в силикатных электролитах, первоначально уменьшается с увеличением концентрации ТЖС в водном растворе от 10 до 50 г/л, а затем в интервале ее значений 50 – 90 г/л практически не изменяется, имея минимальное значение при 110 г/л ТЖС.

Из анодных поляризационных кривых, снятых в 3 % растворе NaCl, вытекала аналогичная зависимость сквозной пористости микродуговых покрытий, нанесенных на поверхность сплава Д16 в электролитах с различной концентрацией ТЖС.

Следовательно, коррозионная стойкость систем «алюминиевый сплав – микродуговое покрытие» непропорциональна значению сквозной пористости микродуговых покрытий.

Очевидно, что чем меньше площадь поперечного сечения самой широкой сквозной поры и больше ее длинна, тем выше защитно-коррозионная способность микродугового покрытия.

Получение защитно-коррозионных покрытий толщиной более 80 мкм в электролитах, содержащих ≥ 110 г/л ТЖС, при плотности тока 10 А/дм^2 невозможно, поскольку происходит переход процесса МДО в дуговой режим с образованием локальных нарушений сплошности покрытия.

При этом, чем больше концентрация ТЖС в водном растворе, тем меньше при этой плотности тока максимальная толщина покрытия, при которой оно сохраняет свои защитно-коррозионные свойства (предельная толщина). Например, при концентрации ТЖС в водном растворе 180 г/л

предельная толщина микродугового покрытия, получаемая на сплаве Д16, не превышает $\sim 4 - 5$ мкм.

Вместе с тем, нами установлена возможность получения толстых (до 44 мкм) микродуговых покрытий, характеризующихся высокой защитно-коррозионной способностью, с высокой производительностью процесса в электролитах с большим содержанием ТЖС (≥ 110 г/л) при относительно низких плотностях переменного тока (≤ 4 А/дм²).

Локальные очаги коррозии на образцах с микродуговыми покрытиями, толщиной $39 \div 44$ мкм, полученных в электролитах, содержащих $150 \div 180$ г/л ТЖС, при плотности переменного тока $3; 4$ А/дм² не были обнаружены при большой длительности выдержки (288 ч) в водном растворе, содержащем 5,7 % NaCl и 0,3 % H₂O₂.

Согласно результатам теста метода поперечных насечек, микродуговые покрытия на алюминиевых сплавах, полученные в водных растворах, содержащих от 110 до 180 г/л ТЖС, имеют балл 0 – края насечек полностью гладкие, ни один из квадратов сетки не отклеился.

Рассеивающая способность электролитов, содержащих ≥ 110 г/л ТЖС, является высокой. На это указывает равномерная толщина микродугового покрытия на различных участках пластин из сплава Д16.

Таким образом, проведение процесса МДО в электролитах с большим содержанием ТЖС (≥ 110 г/л) позволяет получать защитно-коррозионные микродуговые покрытия с относительно небольшими энергозатратами (для получения на площади в 1 дм² покрытия, толщиной 40 мкм, энергозатраты составляют до 0,180 кВт), высокой производительностью их получения (средняя скорость роста покрытия достигает 4,4 мкм/мин), равномерностью по толщине на всей поверхности образца и удовлетворительной адгезией к металлической основе.

Однако с увеличением концентрации ТЖС в электролите микротвердость и износостойкость покрытий, получаемых на поверхности алюминиевого сплава, уменьшается.

Следовательно, для получения твердых, износостойких микродуговых покрытий необходимо при проведении процесса МДО существенно уменьшить содержание ТЖС в водном растворе, а для увеличения производительности этого процесса – увеличивать плотность тока, пропускаемого между электродами.

Из экспериментальных зависимостей средней скорости роста микродуговых покрытий и их различных слоев (рис.1), формируемых в течение 2 ч при плотности тока 20 А/дм^2 , от содержания ТЖС ($3 \div 12,5 \text{ г/л}$) в щелочном (2 г/л NaOH) водном растворе следует, что скорость роста микродуговых покрытий, а также их технологического слоя тем больше, чем больше концентрация ТЖС в водном растворе. Однако скорость роста рабочего слоя имеет максимальное значение при содержании ТЖС 7 г/л в щелочном водном растворе.

Микродуговые покрытия, толщиной более 20 мкм , полученные в водном растворе, содержащем 2 г/л NaOH и 7 г/л ТЖС , обладают высокой коррозионно-защитной способностью: на поверхности отсутствовали видимые локальные очаги коррозии после выдержки в течение 220 ч сплава Д16 с такими покрытиями в электролите, содержащем $5,7 \% \text{ NaCl}$ и $0,3 \text{ г/л H}_2\text{O}_2$.

Следовательно, оптимальным электролитом, в котором следует получать микродуговые покрытия на поверхности алюминиевых сплавов с наибольшей долей в них рабочего слоя при наименьших энергозатратах и большой производительностью процесса МДО, является электролит (г/л): 2 NaOH , 7 ТЖС .

Рост микродуговых покрытий в разбавленных электролитах происходит в основном вследствие экзотермического окисления дна каналов разрядов с последующим окислением испаряющихся атомов металла ($1^{\text{й}}$ механизм роста микродуговых покрытий), а в концентрированных электролитах – в основном за счет осаждения на поверхность обрабатываемого материала и втягивания в каналы разрядов SiO_2 после плазмо- и термохимических преобразований ТЖС ($2^{\text{й}}$ механизм роста микродуговых покрытий).

Если рост микродуговых покрытий протекает по $2^{\text{МУ}}$ механизму, то его скорость роста практически не зависит от природы и состава алюминиевого сплава.

Чем больше концентрация ТЖС в водном растворе, тем:

1) выше скорость роста микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых сплавов вследствие: 1.1) высокой интенсивности горения и геометрических размеров микродуговых разрядов; 1.2) вхождения в состав покрытий диоксида кремния в виде муллита и аморфной фазы;

2) меньше напряжение зажигания микродуговых разрядов вследствие инъекции электронов с полимерионов, заключенных в парогазовую фазу, которая перекрывает сквозные поры в покрытии, под действием высокой напряженности электрического поля; именно по этой причине уменьшается электрическая прочность парогазовой фазы с увеличением концентрации ТЖС в водном растворе;

3) выше вероятность перехода процесса МДО алюминиевых сплавов в дуговой режим.

Рост микродугового покрытия с износостойким рабочим слоем в оптимальном электролите (2 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС) при плотностях тока $3 \div 25 \text{ А/дм}^2$ невозможен одновременно на всей поверхности рабочего электрода, поскольку толщина покрытия, «формируемого» за один период протекания переменного тока, была бы меньше параметров решетки оксидов α - и γ - Al_2O_3 , из которых в основном состоит покрытие. Периоды решетки α - и γ - Al_2O_3 - $a=0,4758$; $c=1,2991$ нм и $a=0,790$ нм соответственно. Например, при плотности тока 20 А/дм^2 скорость роста микродугового покрытия в этом электролите за время анодной поляризации рабочего электрода за один период (пер) была бы менее $0,26 \text{ нм/пер}$.

Возможно, что рост покрытия в каждый анодный «полупериод» происходит равномерно по всем его сквозным порам. Однако это возможно только при плотности тока не менее 10 А/дм^2 , если сквозная пористость покрытия меньше 5 %.

Кроме того, при всех плотностях тока рост покрытия должен протекать без заполнения сквозных пор, длина которых незначительно превышает толщину микродугового покрытия, продуктами высокотемпературного окисления и затвердевшей плазмой.

Вместе с тем, при изучении морфологии поверхности было установлено, что большая часть каналов микроразрядов заполняется продуктами высокотемпературного окисления металлической основы их дна и затвердевшей плазмой.

Очевидно, что рост микродуговых покрытий в каждый анодный «полупериод» протекания тока происходит в основном по эффективным (интенсивным) каналам разрядов, площадь которых на несколько порядков меньше, чем сквозная пористость покрытия. Например, при средней скорости 1,28 мкм/мин и толщине микродугового покрытия 20; 100; 140 мкм эффективная площадь микродуговых разрядов ($S_{эф}$) не превышает 40414, 8491, 4744 мкм² соответственно. Максимальное количество эффективных микродуговых разрядов за один период протекания тока очень небольшое и уменьшается с увеличением толщины микродугового покрытия.

Наличие относительно небольшого количества эффективных микродуговых разрядов на поверхности рабочего электрода (рис.3) и их уменьшение с увеличением длительности проведения МДО подтвердила фотосъемка с выдержкой 20 мс.

Противоречивость гипотез, опубликованных в научной литературе, о роли катодной составляющей переменного тока на кинетику МДО алюминиевых сплавов, состав получаемых покрытий, очевидно, связана с отсутствием систематических эмпирических данных о различии мгновенных значений электрических параметров, кинетике роста относительно тонких и толстых покрытий при анодном (А) и анодно–катодном (АК) режиме проведения процесса.

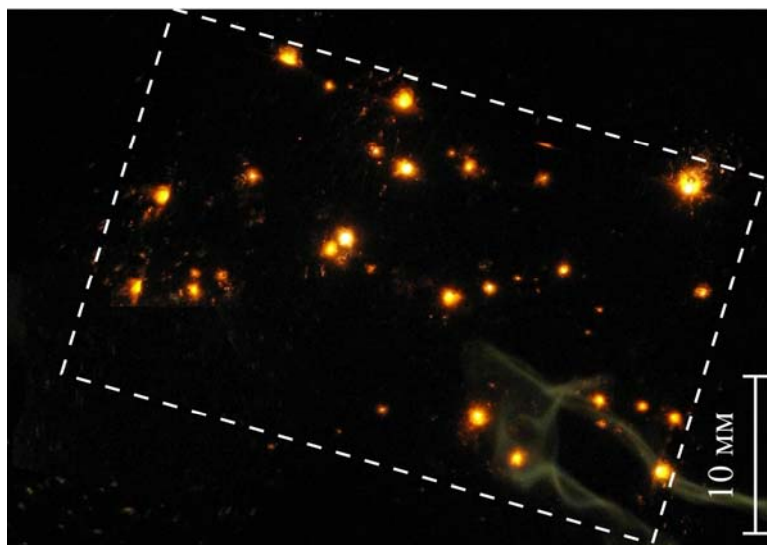


Рис.3 Фотография рабочего электрода при проведении МДО сплава Д16 в АК режиме при плотности переменного тока 20 Адм^2 при толщине микродугового покрытия 20 мкм в электролите (г/л): 2 NaOH , 7 ТЖС . Штриховой линией указан контур образца.

Из экспериментальных данных, например рис. 4, следует, что при относительно небольших толщинах, микродуговых покрытий, растущих на поверхности алюминиевых сплавов, скорость их роста не зависит от электрического режима (АК или А) проведения процесса МДО. Однако при толщинах более 25 мкм скорость роста микродуговых покрытий в электролите 2 г/л NaOH , 7 г/л ТЖС при проведении процесса МДО в АК режиме становится значительно больше, чем в А режиме.

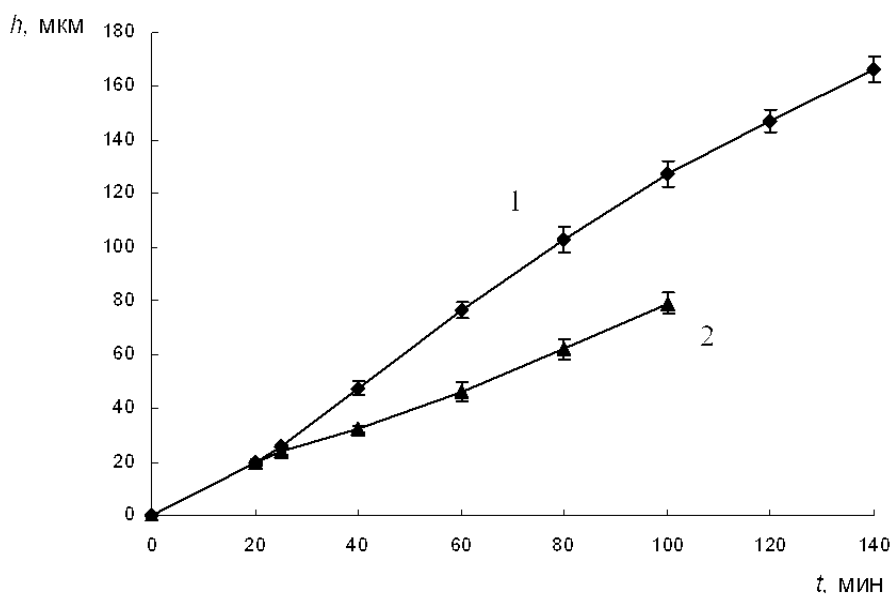


Рис. 4. Кинетика роста толщины микродуговых покрытий на сплаве Д16 в АК (1) и А (2) режиме.

На восходящей ветви кривой мгновенных значений тока в анодный «полупериод» при относительно длительном проведении процесса МДО только в АК режиме появляется второй пик (рис. 5).

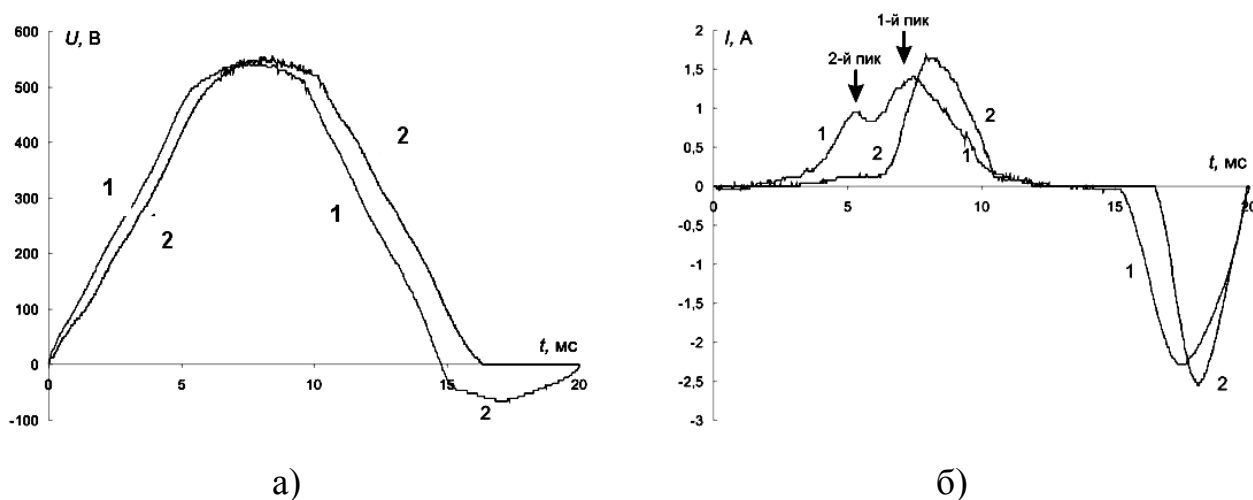


Рис. 5. Мгновенные значения напряжения (а) и тока (б) на 60 мин МДО сплава Д16 в АК (1) и А (2) режиме.

Совокупность этих экспериментальных данных позволила выдвинуть нижеследующие представления о различии в механизме возникновения микродуговых разрядов при протекании процесса МДО: а) при наличии на поверхности алюминиевых сплавов относительно тонких и толстых покрытий в АК режиме; б) в АК и А режиме при наличии на рабочем электроде толстых микродуговых покрытий:

1) в АК режиме, при относительно небольшой длительности протекания процесса МДО весь водород, образующийся при катодной поляризации рабочего электрода, выделяется из сквозных пор. Образование диэлектрического слоя в анодный «полупериод» на поверхности этого электрода происходит вследствие выделения кислорода и образования паровой фазы в сквозных порах покрытиях из-за джоулева тепловыделения в них;

2) при наличии достаточно толстых микродуговых покрытий на поверхности рабочего электрода часть водорода, образующегося вследствие протекания катодной реакции на дне сквозных пор покрытия, остающегося в их объеме, с кислородом, выделяющимся в анодный «полупериод», образует газовую фазу ($O_2 + H_2$), перекрывающую сквозные поры;

3) над плазмой, возникающей после поэтапных пробоев газовой фазы в сквозных порах толстого покрытия, образуется парогазовая фаза, высота которой является функцией от мощности, выделяемой в каналах разряда – этап искрения. С дальнейшим повышением мгновенного анодного напряжения в этот же полупериод происходят поэтапные микропробои парогазовой фазы, находящейся в сквозных порах покрытия. Последние микропробои приводят к образованию новой более объемной парогазовой фазы над ними;

4) в А режиме проведения процесса МДО, выделяющийся кислород не приводит к перекрытию пор. В А режиме вследствие протекания реакций, приводящих к уменьшению рН и увеличению омического сопротивления электролита в сквозных порах покрытия, происходит, вне зависимости от его толщины, их перекрытие парогазовой фазой. С повышением мгновенного напряжения происходят поэтапные микропробои парогазовой в ее слабых местах;

5) бóльшая скорость роста толстых (> 25 мкм) покрытий в АК режиме, чем в А, возможно, связана не только с бóльшей суммарной мощностью, выделяемой в каналах микроразрядов при проведении процесса МДО с пропусканием переменного двухполупериодного тока между электродами, чем – однополупериодного, но и с различным составом плазмы (ее окислительной способностью) при реализации микродуговых пробоев газовой и парогазовой фазы.

Следовательно, суммарная мощность, выделяемая в каналах микроразрядов в АК режиме проведения МДО алюминиевого сплава, больше, чем мощность, выделяемая в А режиме при прочих одинаковых условиях проведения процессов.

Из вышеизложенного следует, что скорость роста микродуговых покрытий (dh/dt) можно описать уравнением:

$$\frac{dh}{dt} = K_{z.\phi} \sum_{i=1}^n I_{\text{эф}}^{z.\phi^i}(t) U_A^{z.\phi^i}(t) + K_{n.\phi} \sum_{j=1}^m I_{\text{эф}}^{n.\phi^j}(t) U_A^{n.\phi^j}(t),$$

где $K_{г.ф}$, $K_{п.ф}$ – коэффициенты, значения которых являются функцией от состава газовой, парогазовой фазы, формирующейся в сквозных порах покрытия, алюминиевого сплава;

$I_{эф}^{г.ф i}$, $I_{эф}^{п.ф i}$ – мгновенные значения тока, проходящего через эффективные микродуговые пробои газовой и парогазовой фазы соответственно;

$U_A^{г.ф i}$, $U_A^{п.ф i}$ – мгновенные значения анодного напряжения, равные значениям напряжения пробоя слабых мест газовой и парогазовой фазы соответственно;

n , m – количество каналов эффективных микродуговых пробоев газовой и парогазовой фазы соответственно.

НОВЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ, В ТОМ ЧИСЛЕ И КРУПНОГАБАРИТНЫХ

Был установлен эффективный технологический режим получения микродуговых покрытий на поверхности крупноабаритных изделий с использованием установки с относительно небольшой электрической мощностью.

Для получения покрытий по этому режиму необходимо проводить процесс МДО: а) в водном растворе, содержащем 180 г/л ТЖС; б) при пропускании между электродами тока, достаточного для загорания микродуговых разрядов не более, чем через 3–4 мин после начала погружения рабочего электрода в электролит; в) с заданной скоростью погружения крупногабаритного изделия в электролит, которая обеспечивала бы получение на первоначально погруженном участке изделия необходимой толщины микродугового покрытия; г) после полного погружения изделия в электролит проводить этот процесс до прекращения горения на поверхности рабочего электрода эффективных микроарядов.

Выравнивание толщины покрытия на пластине после ее полного погружения в электролит указывает на самопроизвольный переход эффективных микродуговых разрядов на участки поверхности, толщина покрытия на которых наименьшая. Следовательно, после первоначальной принудительной локализации процесса МДО на одних участках поверхности при последующем его проведении неизбежно произойдет самопроизвольная локализация эффективных микродуговых разрядов на других участках поверхности крупногабаритного изделия.

Отсутствие роста микродугового покрытия после выравнивания его толщины на всей поверхности пластины, несмотря на наличие видимых искр на ней, окончательно указывает на справедливость положения: рост микродуговых покрытий происходит только по эффективным микроразрядам.

Для получения твердых, износостойких, защито-коррозионных покрытий на изделиях сложной геометрической формы процесс МДО необходимо проводить в водном растворе, содержащем 2 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС, при пропускании переменного тока и применяя дополнительные противоэлектроды и диэлектрические экраны. Полученные микродуговые покрытия на изделиях из алюминиевых сплавов (Д16, В95, АМг6) успешно прошли как стендовые, так и промышленные испытания.

ВЫВОДЫ

1. Введены существенные дополнения в механизм протекания процесса микродугового оксидирования алюминиевых сплавов:

а) рост покрытий происходит только вследствие функционирования на поверхности рабочего электрода эффективных микроразрядов, площадь которых значительно меньше, чем сквозная пористость покрытий; б) при росте толстых покрытий в анодно-катодном режиме проведения процесса микродугового оксидирования поочередно происходят два микропробоя в сквозных порах, первоначально перекрывающихся газовой смесью (H_2+O_2), а

затем парогазовой фазой, высота которой зависит от мощности первоначальных микропробоев газовой смеси.

2. Выявлено, что сумма мощностей, выделяемых в канале микроразряда при двух последовательных пробоях (анодно-катодный режим) больше, а ее слагаемых меньше мощности, выделяемой при пробое только парогазовой фазы (анодный режим). Это приводит к тому, что при проведении микродугового оксидирования алюминиевых сплавов в анодно-катодном режиме, по сравнению с анодным, больше скорость роста толстых защитных покрытий и их предельная толщина.

3. Показано, что высокая коррозионно–защитная способность микродуговых покрытий связана не с малой их сквозной пористостью, а с низким значением отношения площади поперечного сечения у всех этих пор к их длине.

4. Установлено, что с увеличением концентрации ТЖС в водном растворе возрастает:

а) доля роста микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых сплавов по механизму осаждения на поверхность и втягивания в каналы микроразрядов диоксида кремния;

б) скорость роста микродуговых покрытий при одновременном уменьшении амплитудного анодного напряжения;

в) вероятность перехода процесса МДО в дуговой режим, что приводит к уменьшению предельной толщины получаемых покрытий с высокой защитно–коррозионной способностью.

5. Установлен эффективный способ, позволяющий с минимальными энергозатратами и высокой производительностью процесса МДО наносить защитно-коррозионные покрытия на поверхность крупногабаритных изделий.

6. Показано, что только при применении дополнительных противоэлектродов и диэлектрических экранов можно получать равномерные по толщине и свойствам износостойкие покрытия на всей поверхности или только на требующих защиты участках поверхности изделий из алюминиевых сплавов сложной геометрической формы.

7. Получены изделия из алюминиевых сплавов (Д16, В95, АМг6) с микродуговыми покрытиями для оценки эффективности их применения в нефтяной промышленности. Эти изделия успешно прошли как стендовые, так и промышленные испытания.

Основные положения диссертационной работы полно изложены в следующих публикациях:

1. Хохлов В. В., Ракоч А. Г., Хла Мо, Жаринов П. М., Баутин В. А., Бардин И. В. Влияние силиката натрия на механизм роста оксидно-керамических при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов // Коррозия: материалы, защита, 2007, №1, с. 28-33.

2. 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.

3. 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, с.36-40.

4. Ракоч А. Г., Дуб А. В., Бардин И. В., Жаринов П. М., Щедрина И. И., Ковалёв В.Л. Влияние катодной составляющей тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых сплавов // Коррозия: материалы, защита, 2008, №11, с.30-34.

5. Патент RU 23244771 С1 МПК: С25D 11/02. Способ электролитического микроплазменного нанесения покрытий на электропроводящее изделие / Хохлов В.В., Дуб А.В., Ракоч А.Г., Жаринов П.М., Баутин В.А. № 2006146375/02; заявл. 27.12.2006 (опубл. 20.05.2008 Бюл. № 14).

6. Ракоч А.Г., Жаринов П.М., Баутин В.А., Бардин И.В., Эльхаг Г.М. Влияние катодной составляющей переменного тока на механизм роста и механические свойства микроплазменных покрытий, формируемых на поверхности сплава Д16. // Международная научно-практическая конференция «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития». Украина. Одесский Национальный Морской Университет, 1 – 15 октября 2007 г.

7. Жаринов П.М., Бардин И.В. Механизм роста микродуговых покрытий, формируемых на сплаве Д16 в анодно-катодном и анодном режиме // IV Всероссийская научно-практическая конференция «Защитные и специальные покрытия, обработка поверхности в машиностроении и приборостроении». Россия, г.Пенза, 2 – 3 октября 2007 г.

8. Ракоч А.Г., Бардин А.В., Жаринов П.М., Баутин В.А. Влияние наноструктурного переходного слоя на циклическую долговечность и электродные потенциалы систем «алюминиевый сплав – микродуговое покрытие» // Всероссийская конференция по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ – 90». Россия, г. Москва, 10 – 14 ноября 2008 г.