

В.В. Кабацкая, В.А. Тутык, А.Д. Рожков

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА ПОКРЫТИЯ ПРИ  
МИКРОДУГОВОМ ОКСИДИРОВАНИИ НАПЫЛЕННЫХ**

*Аннотация.* Рассматриваются модели формирования структуры покрытий оксида алюминия на стали при микродуговом оксидировании. Исследована кинетика роста защитного покрытия на алюминии и его функциональные свойства. Предложена модель формирования слоя  $Al_2O_3$  при МДО.

*Ключевые слова:* микродуговое оксидирование, модель, рост покрытия, оксид алюминия.

Технология микродугового оксидирования (МДО) на сегодняшний день является наиболее перспективной с точки зрения создания высокотвердых и высокопрочных поверхностных слоев на деталях из алюминиевых сплавов [1, 2]. Потенциальные возможности этой технологии позволяют сформировать модифицированные поверхностные слои, обладающие хорошей адгезией к подложке, высокой микротвердостью - 5 ... 24 ГПа и значительной толщиной - до 400 мкм [1 - 4]. Однако управлять процессом МДО и формировать керамические слои требуемого качества можно лишь в том случае, если в распоряжении имеются не только эмпирические зависимости, но и точные модельные представления о механизме образования упрочненного слоя.

**Постановка проблемы**

Формирование покрытия является результатом целого комплекса процессов, сложных по своей физической сущности и протекающих одновременно в течение короткого промежутка времени. В ходе его образования важную роль, наряду с электрохимическими, играют диффузионные, химические, плазмохимические и электрофизические процессы [4].

Исследованиям механизма формирования упрочненного МДО-слоя посвящено довольно большое количество исследований [2 - 5]. В частности Л.А. Снежно и В.И. Черненко [5] предложена модель дан-

ного процесса на основе использования явления пробоя аморфной пленки, образующейся на поверхности алюминиевого сплава в доискровой период. По мнению авторов, в пользу этой модели свидетельствует наличие в МДО-слое высокотемпературной модификации оксида алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунда).

Хотя такое описание процесса МДО и согласуется со многими электрическими явлениями и зависимостями, оно не объясняет конфигурацию кристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в МДО-слое, которые были описаны в работе [6]. Кроме этого, базируясь на приведенной модели процесса, невозможно объяснить рост толщины МДО-слоя при увеличении времени обработки и повышение микротвердости слоя на 40 - 80 % при увеличении степени предварительной пластической деформации материала заготовки [7].

Цель работы – моделирование механизма формирования роста оксидного покрытия, полученного методом МДО на стали с алюминиевым покрытием.

#### Основная часть

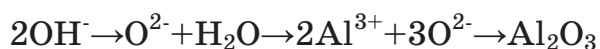
Микродуговое оксидирование основывается на процессе анодного окисления металлов. Установлено, что анодные оксидные пленки на алюминии, формируемые в умеренно растворяющих оксид электролитах, состоят из двух слоев: плотного беспористого и пористого. Пленки, используемые в электролитических конденсаторах, состоят только из плотного слоя и формируются они в электролитах, почти не растворяющих анодный оксид. Эти пленки имеют толщину до 1-3 мкм и обладают электронной и ионной проводимостью[7].

Для роста плотного слоя на алюминии необходимо, чтобы ион Al мог двигаться по направлению к внешней поверхности, т.е. к электролиту, через уже образовавшийся слой оксида, где он встречает ионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{O}^{2-}$ , что приводит к образованию  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , по реакциям[4]:

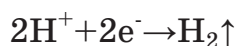
На аноде



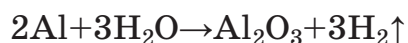
В электролите:



На катоде:



Суммарная реакция:



Таким образом, анодные пленки, получаемые в электролитах, умеренно их растворяющих, состоят из тонкого плотного слоя, формирующегося в начальный период (до 15 сек)[4]. До настоящего времени не разработано общепринятой теории и механизма формирования структуры этих пленок, однако наиболее признанные получили модели: физико-геометрическая, коллоидно-электрохимическая и плазменная.

Согласно первой из них в первые секунды анодирования образуется барьерный слой, сначала формирующийся в активных центрах на поверхности металла. Из этих зародышей вырастают полусферические линзообразные микроячейки, срастающиеся в сплошной слой. Под влиянием локального воздействия ионов электролита в нем зарождаются поры.

По коллоидно-электрохимической теории образование пор не является необходимым условием роста пленок, а скорее его следствием. При этом анодный оксид является ориентированным электрическим полем оксида металла коллоидно-полимерной природы она базе бемитно-гидраргиллитных цепей.

На наш взгляд наиболее приемлемой является плазменная теория, которая отвечает на вопросы, связанные со свечением алюминия при анодной поляризации. Согласно данной теории барьерного слоя постоянного типа не существует- он полимеризуется лишь в момент отключения тока из непосредственно примыкающего к аноду очень тонкого слоя холодной двумерной плазмы, находящейся в состоянии непрерывного бурления и обновления.

#### **Материал и методики исследования**

Микродуговое оксидирование проводили на экспериментальной установке, включающей: двухэлектродную ячейку, термостат U10, источник питания постоянного тока мощностью  $P \approx 5$  кВт, блок измерений и пульт управления. Коэффициент пульсации источника питания  $k_{\text{д}}$  составлял 0,05. Исследования проводились в диапазоне рабочих напряжений  $U \approx 300 \dots 650$  В и при плотностях тока до  $j \approx 15$  А/дм<sup>2</sup>. Исследования проводили в электролите, содержащем силикат и гидроксид щелочного металла, при температуре  $T < 308$  К.

Исследовались следующие функциональные характеристики полученных покрытий: коррозионная стойкость керамического по-

крытия исследовалась потенциодинамическим методом (электролит 3% водный раствор HCl, потенциостат П-5848); фазовый состав – рентгенодифрактометрическим методом (рентгеновский дифрактометр ДРОН-2); адгезионная прочность покрытия - методом нанесения сетки царапин, микротвердость – с помощью микротвердомера ПМТ-3.

### Основной материал исследований

Установлено, что при МДО для образования сплошной пленки покрытия на первичном алюминии марки А6, длительность процесса должна составлять не менее 1,5 минуты. Динамика ее роста в этот период оценивалась по изменению соотношению площади керамического покрытия  $S_{\text{покр}}$  и исходной поверхности образца  $S_{\text{пл}}$  ( $\Phi = S_{\text{покр}}/S_{\text{пл}}$ ).

Соответствующая зависимость, приведенная на рис.1, позволяет сделать предположение о трех стадиях образования защитной пленки. На первой из них идет образование зародышей новой фазы и, соответственно, скорость процесса мала. В дальнейшем (2 стадия) рост пленки идет в основном за счет достройки образовавшихся островков покрытия, и с увеличением их боковой поверхности она возрастает. После начала срастания островков эта поверхность уменьшается и, как следствие, снижается темп изменения  $\Phi$ .

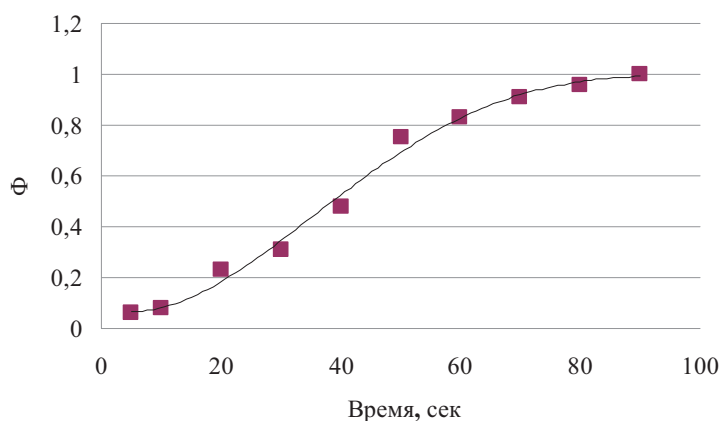


Рисунок 1 – Динамика роста покрытия, при  $j = 10 \text{ А/дм}^2$

В процессе МДО на алюминии образуется его оксид. Известно, что он может находиться в нескольких кристаллических формах:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  и др. Как показывают дифрактограммы (рис.2), после МДО в составе покрытия образуется  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Это свидетельствует, что его образование протекало при высоких температурах и, возможно, с участием жидкой фазы. Данная

модификация обладает высокой износостойкостью и коррозионной стойкостью[6].

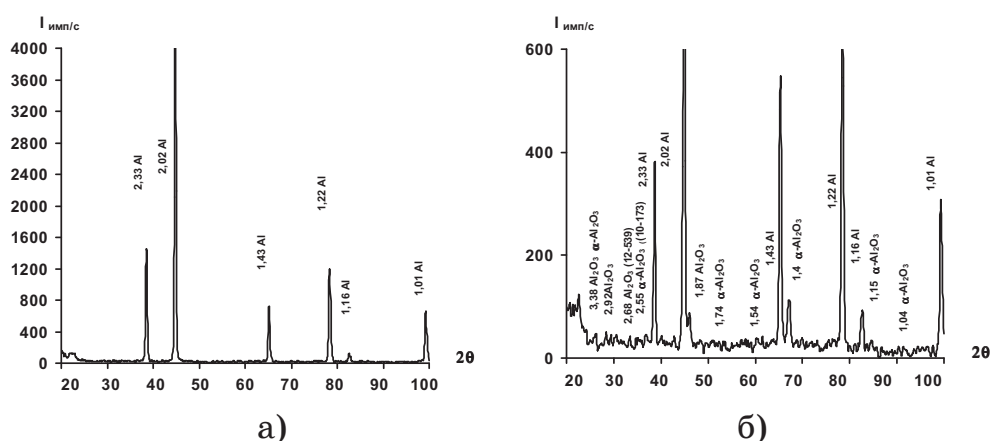


Рисунок 2 – Дифрактограммы: а) – подложка в исходном состоянии; б) – образца с покрытием после МДО

Коррозионные свойства покрытий исследовались методом поляризационных испытаний. Анодная поляризация практически не обуславливает появление токов растворения даже в электролитах, содержащих ионы хлора. Это свидетельствует о достаточно высоких защитных свойствах микродуговых покрытий на алюминии.

Коэффициент трения измерялся в пределах 0,08–0,22. Адгезионная прочность составляла 100 МПа. Микротвердость керамического покрытия достигала до 60 НРС.

На рис.3 приведены кинетические кривые характеризующие рост защитного слоя на алюминии при различных плотностях анодного тока. Для обеспечения условий  $j=\text{const}$  в ходе эксперимента изменялось ускоряющее напряжение в диапазоне 300.....600В

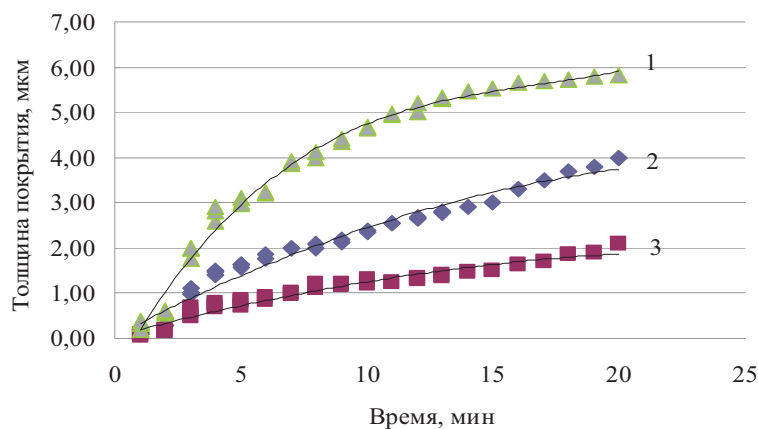


Рисунок 3 – Влияние плотности тока на кинетику роста оксидного покрытия

1 -  $j=15 \text{ A/dm}^2$ , 2 -  $j=10 \text{ A/dm}^2$ , 3 -  $j=5 \text{ A/dm}^2$

С увеличением длительности МДО скорость роста покрытия уменьшается. Форма полученных кинетических кривых позволяют сделать предположение о параболическом законе изменения во времени толщины защитного слоя:

$$h = k \times \sqrt{\tau}$$

где  $h$  – толщина пленки покрытия;  $k$  – постоянная;  $\tau$  – время.

Согласно представлениям [5] при подобранном механизме окисления оксидная пленка на металле растет не только благодаря диффузии его ионов, но и вследствие диффузии кислорода, а зона роста находится главным образом внутри ее самой.

На базе теоретических представлений и результатам исследований была предложена модель возможного механизма роста керамического слоя на алюминии в процессе микродугового оксидирования. В анодном пятне каждой микродуги развивается высокая температура (до 6000 К), значительно превышающая температуру плавления оксида алюминия. Об этом косвенно свидетельствует то, что  $Al_2O_3$  в модифицированном слое практически полностью представлен его высокотемпературной  $\alpha$ -модификацией. Диффузионная подвижность алюминия и кислорода в образовавшейся жидкой фазе намного превышает таковые для твердого состояния. Это часто способствует росту керамического покрытия. В локальной зоне алюминиевого слоя, перемыкающей к расплаву  $Al_2O_3$  также резко повышается температура. Это может привести к образованию жидкой фазы, что также обусловит интенсивные встречные диффузионные потоки алюминия к образующемуся оксиду, а кислород – к слою неокисленного металла. Таким образом зоны роста керамического слоя сможет находится и под пленкой  $Al_2O_3$ .

Полученное покрытие характеризуется определенной пористостью [4]. С ростом толщины оксидного покрытия возрастают его электроизоляционные свойства, что обуславливает необходимость повышения напряжения на аноде для соблюдения условий  $j = \text{const}$ . В область проникновения микродуговых разрядов вовлекается поверхность пор и их устья. Это также способствует росту покрытия под образовавшимся керамическим слоем. Подобный рост оксидной пленки удовлетворительно описывается вышеупомянутым параболическим законом. В настоящее время на основании физической модели разрабатывается математическая модель.

### Выводы

На основании экспериментальных исследований предложена модель описывающая рост защитной пленки на алюминии. Ее использование позволило получить функциональные покрытия с высокой износостойкостью, коррозионостойкостью, адгезионной прочностью, а также низким коэффициентом трения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бутягин Н.И., Хохряков Е.В., Мамаев А.И Влияние состава электролита на износостойкость МДО-покрытий // Технология металлов. 2005. №1. С.36-39.
2. Марков Г.А., Белеванцев В.И., Терлеева О.Н., Шулепко Е.К., Кириллов В.И. Износостойкость покрытий, нанесенных анодно-катодным микродуговым методом // Трение и износ. 1988. Т.9. №2. С.286-290.
3. Горчаков А.И, Щербаков Ю.В., Бородин Н.М. Формирование покрытий увеличенной толщины на сплавах алюминия при микродуговом оксидировании // Технология металлов. 2006. №1. С.39-41.
4. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б Микродуговое оксидирование: теория, технология, оборудование. М: Экомет, 2005. 368с.
5. Чернеко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л: Химия, 1991. 128с.
6. Алехин В.П., Федоров В.А., Булычев С.И., Тюрпенко О.А. Особенности микроструктуры упрочненных поверхностных слоев, получаемых микродуговым оксидированием // Физика и химия обработки материалов.. 1991. №5. С.121-127.
7. Ракоч А.Г., Хохлов В.В., Баутин В.А, Лебедев Н.А. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом // Защита металлов. 2006. Т.42. №2. С.173-184.